

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

«Ανάπτυξη, ιδιότητες και εφαρμογές νανοδομών ZnO»

**Αργυρή Κλίνη
Διδακτορική διατριβή**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2013

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

1. Δημήτριος Αγγλος

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων)

2. Θεοφάνης Κιτσόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

3. Κωνσταντίνος Φωτάκης

Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Κρήτης

4. Σταύρος Φαράντος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

5. Νίκος Χανιωτάκης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

6. Παντελής Τρικαλίτης

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

7. Σταύρος Πισσαδάκης

Κύριος Ερευνητής, ΙΗΔΛ - ΙΤΕ

...αργά, αλλά στην ώρα του...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής, το αποτέλεσμα της οποίας αποτυπώνεται στο ανά χείρας βιβλίο, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς όλους όσους συνέβαλαν για την πραγματοποίησή της. Πρωτίστως, ευχαριστώ τον επιβλέποντα Καθ. Δημήτριο Άγγλο για την ολόπλευρη στήριξη, την πνευματική γενναιοδωρία και την εξαιρετική επιστημονική καθοδήγησή του. Χωρίς τη δική του παρουσία και την ανάληψη της επίβλεψης της διατριβής μου, πολύ δύσκολα θα έφτανα ως το τέλος.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθ. Κωνσταντίνο Φωτάκη, Πρόεδρο του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ) και μέλος της εξεταστικής επιτροπής, για την υποστήριξη της εργασίας αυτής, αλλά και τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής και συγκεκριμένα τους Καθ. Θεοφάνη Κιτσόπουλο, Καθ. Σταύρο Φαράντο, Καθ. Νίκο Χανιωτάκη και Καθ. Παντελή Τρικαλίτη για την ανάγνωση της εργασίας μου και τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Δρ. Σταύρο Πισσαδάκη, ερευνητή ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, επίσης μέλος της εξεταστικής επιτροπής, για την έμπνευση και τη συνεργασία στα πειράματα με τις οπτικές ίνες.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Παναγιώτη Λουκάκο, ερευνητή ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, για τη συνδρομή του στην εκτέλεση και ερμηνεία της έρευνας που πραγματοποιήθηκε με τη τεχνική pulse shaping, τον Δρ. Frederik Claeysens (University of Sheffield, UK) για τη συνεργασία στην ανάπτυξη νανοράβδων ZnO, όπως και τη Δρ. Μαίρη Κωνσταντάκη για τη βοήθεια και τη συναρπαστική συντροφιά, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τις οπτικές ίνες.

Οφείλω πολλά σε αρκετούς συναδέλφους στο ΙΗΔΛ-ΙΤΕ για τον επαγγελματισμό και την αμέριστη υποστήριξη τους: την Αλέκα Μανουσάκη για τις μετρήσεις επιφανειακού χαρακτηρισμού με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το Γιώργο Τσιμπίδη και τη Χρύσα Παπαδάκη για τους υπολογισμούς θερμοκρασίας στις νανοράβδους ZnO, τον Άγγελο Φιλιππίδη για τις μετρήσεις με φασματοσκοπία Raman, τον Ιωάννη Κοτρίδη για τη βοήθεια με τον εμπορικό αισθητήρα αιθανόλης καθώς και τους David Gray, Απόστολο Εγγλέζη, Παναγιώτη Σιώζο και Γιάννη Λαμπράκη και Όλγα Κοκκινάκη για τη βοήθεια στο εργαστήριο.

Χρωστώ ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου Βιβή Πουλή, Μαρία Μασαούτη, Μάγδα Κοκολάκη, Αλίνα Μελεσανάκη και Κώστα Χατζηγιαννάκη για τη βοήθεια στη διαμόρφωση του κειμένου της διατριβής, όπως και στις κυρίες Σπυριδούλα Βλαχάκη, Μαρία Βασιλάκη και Βιβή Βουλγαράκη, για τη βοήθεια στην εύρεση βιβλιογραφίας και θέματα που αφορούν στη γραμματεία του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, αντίστοιχα.

Τέλος, είμαι βαθιά υπόχρεη στους γονείς, τα αδέρφια μου, τους φίλους μου, ιδιαίτερα τη Ρένα Αεράκη-Κουβίδη και την Άννα Μπαξεβάνη για τη βοήθεια στη δύσκολη καθημερινότητά μου, κατά τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Πάνω απ' όλα, το μεγαλύτερο βέβαια ευχαριστώ το οφείλω στο σύζυγο μου Κώστα Μπογδανίδη, ο οποίος τον τελευταίο καιρό χρειάστηκε να υπομείνει πολλά βράδια και Σαββατοκύριακα που η μοναδική μου σκέψη και ασχολία δεν ήταν άλλη από τη διατριβή αυτή, αλλά όπως λέει κι ο ίδιος, άξιζε τον κόπο!

*Στον Κώστα,
την Άννα και τη Μαγδαλένα μου...*

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

a.u.	Arbitrary units	Αυθαίρετες μονάδες
ACG	Aqueous Chemical Growth	
AZO	Aluminum doped Zinc Oxide	
BBO	Beta Barium Borate	
BE	Bound Exciton	Δέσμιο εξιτόνιο
BX	Biexciton	Διεξιτόνιο
CCD	Charge Coupling Device	
CVD	Chemical Vapour Deposition	Χημική εναπόθεση ατμών
DETA	Diethylenetriamine	Διαθυλενοτριαμίνη
DFT	Density Functional Theory	
DRL	Dynamic Release Layer	
EHL	Electron-Hole Liquid	
EHP	Electron Hole Plasma	
FE	Free Excitons	Ελεύθερα εξιτόνια
FET	Field Effect Transistor	Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου
FIB-SEM	Focused Ion Beam-SEM	
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide	
FWHM	Full Width Half Maximum	Εύρος στο μισό της μέγιστης έντασης
HCP	Hexagonal Close Packed	Πυκνής διάταξης δομή
HMT/ HMTA	Hexamethylene tetramine	Μεθεναμίνη ή Εξαμεθυλενοτετραμίνη
ITO	Indium Tin Oxide (Tin-doped indium oxide)	

LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital	
LIFT	Laser Induced Forward Transfer	Απευθείας μεταφορά με λέιζερ
LOD	Limit of Detection	Όριο ανίχνευσης
LPG	Long Period Grating	Φράγμα περίθλασης μακράς περιόδου
MAPLE-DW	Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation-Direct Writing	
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Μοριακή επιταξία
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition	Εναπόθεση ατμών οργανομεταλλικών ενώσεων
NRs	Nanorods	Νανοράβδοι
OTS	Octadecyl-Trichloro-Silane	
PDMS	Polydimethylsiloxane	Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο
PET	Polyethylene Terephthalate	Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο
PFN	Polyfluorene	
PI	Polyimide	Πολυαμίδιο
PL	Photoluminescence	Φωταύγεια
PLD	Pulsed Laser Deposition	Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ
PMMA	Polymethylmethacrylate	Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας
PSS	Poly sodium 4-styrenesulfonate	Πολύ σουλφονικό στυρόλιο
PVD	Physical Vapor Deposition	Φυσική εναπόθεση ατμών
RT	Room Temperature	Θερμοκρασία δωματίου
SAMs	Self Assembled Monolayers	
SEM	Scanning Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
SIC-PP	Self-Interaction Corrected Pseudopotential	
S/N	Signal to noise ratio	Λόγος σήματος προς θόρυβο
TB	Tight Binding	

TEM	Transmission Electron Microscopy	Μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	Τετρα-αιθόξυ-σιλάνιο
TPD	Temperature Programmable Desorption	
TPU	Polyurethane	Πολυουραιθάνη
VLS	Vapor Liquid Solid	
XAS	X-Rays Absorption Spectroscopy	
XRD	X-Rays Diffraction	Περιθλασιμετρία ακτίνων-X
YAG	Yttrium Aluminum Garnet	
ZB	Brillouin Zone	Ζώνη Brillouin

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το οξείδιο ψευδαργύρου (ZnO) λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του, σε συνδυασμό με την πληθώρα των δομών στις οποίες αναπτύσσεται (νανοράβδοι/σύρματα/σωματίδια), συγκαταλέγεται στα σημαντικότερα υλικά της σύγχρονης τεχνολογίας.

Για την εφαρμογή των νανοδομών ZnO στην τεχνολογία αισθητήρων, οι περισσότερες μελέτες χρησιμοποιούν ως παράμετρο αίσθησης την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού και τις μεταβολές της παρουσία αερίων. Σοβαρό μειονέκτημα των αισθητήρων αυτού του τύπου που καλούνται ηλεκτροχημικοί, αποτελεί η ανάγκη σύνδεσης, μέσω ηλεκτρικών επαφών, του αισθητήριου στοιχείου με το ηλεκτρικό κύκλωμα μετρήσεων, καθώς και η χρήση υψηλών θερμοκρασιών, οι οποίες κυμαίνονται από 200-400 °C, για αποδοτικότερη λειτουργία.

Αντιθέτως, ο έλεγχος των οπτικών ιδιοτήτων των ημιαγωγικών στοιχείων (διαπερατότητα, ανακλαστικότητα, φωταύγεια), οι οποίες επίσης μεταβάλλονται παρουσία εξωτερικού ερεθίσματος, αποτελεί μια ευέλικτη εναλλακτική για την ανίχνευση αερίων ουσιών, η οποία όμως έχει αξιοποιηθεί σε πολύ μικρή κλίμακα. Οι μεταβολές στις ιδιότητες αυτές είναι παρατηρήσιμες σε θερμοκρασία δωματίου, για την καταγραφή τους απαιτείται ελάχιστος πειραματικός εξοπλισμός, ενώ το αισθητήριο στοιχείο δεν υπόκειται σε κάποια μορφής επεξεργασία. Οι παράμετροι αυτές καθιστούν τους αντίστοιχους αισθητήρες πολύ ελκυστικές διατάξεις για την ανίχνευση αερίων.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η σύνθεση και μελέτη νανοδομών ZnO με σκοπό την ανάπτυξη οπτικών αισθητήρων αερίων χημικών ενώσεων, οι οποίοι αξιοποιούν τη χαρακτηριστική εκπομπή φωταύγειας (Photoluminescence-PL) του ημιαγωγού στο εγγύς υπεριώδες και λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για την επίτευξη αυτού του στόχου μελετήθηκε η εκπομπή φωταύγειας και η εξάρτηση της από την παρουσία ατμών αιθανόλης στον αέρα, σε συστήματα στα οποία το υλικό αίσθησης (ZnO) βρίσκεται, είτε σε μορφή οργανωμένων δομών (νανοράβδοι ZnO, ZnO NRs), είτε σε μορφή διεσπαρμένων σωματιδίων που συγκρατούνται από κατάλληλη μήτρα (polydimethylsiloxane-PDMS).

Αναφορικά με τη σύνθεση νανοράβδων προτείνεται μεθοδολογία, η οποία συνίσταται στην επιλεκτική εναπόθεση πρόδρομου στρώματος μεταλλικού ψευδαργύρου (Zn), όπου αναπτύσσονται νανοράβδοι ZnO με υδροχημική μέθοδο χρησιμοποιώντας αμμωνιακό υδατικό διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου ($Zn(NO_3)_2$). Πρόκειται για μια απλή και ευέλικτη διαδικασία που απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες (< 100 °C) συμβατές με ποικίλα υποστρώματα, και η οποία λόγω των τεχνικών λείζερ που αξιοποιεί για την ανάπτυξη της πρόδρομης επίστρωσης Zn, καθιστά δυνατή την εναπόθεση νανοράβδων ZnO, σε μορφή μικροδομημένων συστοιχιών (patterned growth) ή συνεχών επιστρώσεων, σε υποστρώματα με επίπεδη ή κυλινδρική γεωμετρία (οπτικές ίνες).

Η δημιουργία των πρόδρομων επιστρώσεων Zn, βασίζεται στην τεχνική απευθείας μεταφορά με λέιζερ (Laser Induced Forward Transfer- LIFT), για μικροδομημένες, επιστρώσεις και την τεχνική εναπόθεσης με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition-PLD) για συνεχείς επιστρώσεις.

Η εργασία οργανώνεται σε 6 κεφάλαια:

Στο κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικές ιδιότητες του ZnO, στο οποίο εστιάζεται η παρούσα εργασία. Ακολουθεί αναλυτική επισκόπηση των μεθόδων παρασκευής μονοδιάστατων δομών ZnO, με έμφαση στην ανάπτυξη εντοπισμένων επικαλύψεων από νανοράβδους ZnO. Στο τρίτο μέρος του κεφαλαίου, αναφέρονται τα επιτεύγματα της πρόσφατης έρευνας, σχετικά με την ανάπτυξη και τις λειτουργικές ιδιότητες αισθητήρων που χρησιμοποιούν νανοδομές ZnO, για την ανίχνευση ατμών αιθανόλης.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η μελέτη σύνθεσης νανοράβδων ZnO υπό μορφή μικροδομημένων συστοιχιών σε υπόστρωμα πυριτίου. Η πρώτη ενότητα (2.1) αφιερώνεται στην τεχνική LIFT, η οποία εφαρμόστηκε για την εναπόθεση δομών Zn σε εντοπισμένες θέσεις, απαραίτητες για την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε μορφή συστοιχιών. Διερευνήθηκε η εξάρτηση των χαρακτηριστικών των νανοράβδων ZnO, από τη μορφολογία των πρόδρομων δομών Zn, οι οποίες εναποτίθενται σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα και κενού χαμηλού επιπέδου. Στο τρίτο μέρος του κεφαλαίου (2.3) αναλύονται τα αποτελέσματα μηχανιστικής μελέτης πειραμάτων LIFT, στα οποία η ακτινοβολήση πραγματοποιείται με ζεύγη παλμών λέιζερ υπερβραχείας διάρκειας και ελεγχόμενης χρονικής καθυστέρησης (0.1-10 ps). Σκοπός των πειραμάτων είναι ο έλεγχος της μορφολογίας των μεταφερόμενων δομών, μέσω της ελεγχόμενης προσφοράς ενέργειας στο υλικό.

Στο κεφάλαιο 3 καταγράφονται και αναλύονται εκτενώς οι οπτικές ιδιότητες των νανοράβδων ZnO και η εξάρτηση αυτών από την παρουσία ατμών αιθανόλης στον αέρα, σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος. Οι νανοράβδοι ZnO αναπτύσσονται υπό μορφή συνεχών επιστρώσεων, σε επίπεδα υποστρώματα γυαλιού και χαλαζία. Η πρόδρομη επίστρωση Zn, εναποτίθεται μέσω της τεχνικής PLD και στη συνέχεια υφίσταται χημική επεξεργασία για διαφορετικούς χρόνους. Παρατηρήθηκε εξάρτηση της έντασης φωταύγειας, κατόπιν άντλησης με λέιζερ υπεριώδους, από την παρουσία ατμών αιθανόλης στο περιβάλλον (50 Torr), υποδεικνύοντας τη δυνατότητα των νανοράβδων ZnO να ανταποκρίνονται στην παρουσία αερίων, σε θερμοκρασία δωματίου.

Το κεφάλαιο 4 περιέχει τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων συστήματος που αποτελείται από οπτική ίνα με επίστρωση νανοράβδων ZnO στην επιφάνεια της και συγκεκριμένα στην περιοχή που φέρει φράγμα περίθλασης (Long Period Grating-LPG). Η μεθοδολογία σύνθεσης των νανοράβδων, είναι αντίστοιχη με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε επίπεδα υποστρώματα. Αναπτύχθηκαν νανοράβδοι με διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά (ύψος-διάμετρος) ανάλογα με το χρόνο εμβάπτισης στο διάλυμα ανάπτυξης και εξετάστηκαν ως προς τις ιδιότητες αίσθησης σε περιβάλλον ατμών αιθανόλης

στον αέρα (50 Torr) και σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος. Η οπτική αυτή αρχιτεκτονική αποδεικνύεται ότι παρέχει μια συνδυαστική προσέγγιση στην ανίχνευση ατμών αιθανόλης, μέσω δύο παραμέτρων ανίχνευσης: της διαπερατότητας της οπτικής ίνας και της φωταύγειας των νανοράβδων ZnO που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια της. Η ευαισθησία των νανοράβδων στην ανίχνευση του αντίστοιχου περιβάλλοντος ατμών αιθανόλης, μέσω της μεταβολής της έντασης φωταύγειας, είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με αυτή των επιπέδων υποστρωμάτων.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης εναλλακτικού συστήματος αποτελούμενο από σωματίδια ZnO που ευρίσκονται σε διασπορά εντός ελαστικής πολυμερικής μήτρας από πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (polydimethylsiloxane-PDMS) και ειδικότερα, η δυνατότητα να λειτουργήσει ως οπτικός αισθητήρας με βάση τη φωταύγεια του ZnO. Τα νανοςύνθετα αυτά υλικά (ZnO/PDMS), τα οποία προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε επίπεδο σύνθεσης και μηχανικών ιδιοτήτων, επέδειξαν εξαιρετική απόκριση στην παρουσία αιθανόλης σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου. Μελετήθηκαν εκτενώς ως προς την ευαισθησία σε διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης αιθανόλης (0.4 έως 60 Torr), την επαναληψιμότητα και απόκριση σε πολλαπλούς κύκλους έκθεσης καθώς επίσης την δυνατότητα ανίχνευσης άλλων αερίων (ισοπροπανόλη, υδρατμοί (H₂O)).

Τέλος, στο κεφάλαιο 6, γίνεται αναλυτική τεχνική περιγραφή των πειραματικών διατάξεων και των επιμέρους συστημάτων (πηγές λέιζερ, θάλαμοι) που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι πειραματικές διατάξεις που έχουν υλοποιηθεί για την παραγωγή μεταλλικών επιστρώσεων σε μορφή μικροσυτοιχιών (LIFT) ή υμενίων (PLD), καθώς και η διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις φωταύγειας και ο ειδικός θάλαμος δημιουργίας ατμών αιθανόλης. Περιγράφεται επίσης η χημική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO, καθώς και οι αναλυτικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό της δομής, της μορφολογίας και των οπτικών ιδιοτήτων των παραγόμενων δομών.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a well-known and studied II-IV wide band gap compound semiconductor that, in recent years, has been in the center of intensive research efforts by scientists around the world, because of enhanced technological interest as regards the development of novel electronic, optoelectronic and spintronic materials and devices. Important driving force for this research have been the plethora of ZnO-based nanostructures, that have been grown in the form of particles, rods, wires, sheets and other nano-architectures, by use of a number of varied methodologies. These novel structures often exhibit properties that are critically modified with respect to those of the bulk semiconductor, and enable scientists to explore their potential in demanding applications.

An interesting application of ZnO nanostructures have been in the field of chemical sensor technology. Sensing relies on a number of redox processes that take place as the analyte gas is adsorbed on the surface of the nanostructure, which lead to changes of its electrical conductance. Monitoring variations in electrical conductance enables quantitative detection of a number of molecular gases and volatile compounds, such as hydrocarbons, alcohols or small gaseous oxides, with appreciable detection limits, often in the low ppm (part per million) range. However a considerable drawback of this approach relates to the fact that sensors based on ZnO nanostructures achieve efficient performance at relatively high temperature, typically in the range of 200 - 400 °C, and this represents a technological barrier to a number of applications.

In this context, monitoring the optical properties of semiconductor materials, for example, transmittance, reflectance or photoluminescence emission that have also been found to undergo changes in the presence of external chemical stimuli, is a promising alternative for gas sensing, and such a technology is, to date, much less investigated. Importantly, changes in optical properties are observable at room temperature and their recording requires straightforward experimental equipment, while the sensing material does not necessitate any special preparation or conditioning for conducting a measurement. These features make optical sensing an attractive approach for achieving fast and reliable gas detection and monitoring.

The subject of this thesis is the growth and study of key optical properties of ZnO nanostructures, with the aim to develop optical gas sensors, based on the characteristic photoluminescence (PL) of ZnO in the ultraviolet, which would operate at room temperature. To accomplish this objective, the PL emission and its dependence on the presence of ethanol vapors was studied for a number of different systems with the sensing material being a) in the form of organized structures, ZnO nanorods (ZnO-NRs), grown on hard surfaces (glass, silica, Si or optical fibers) and b) in the form of ZnO nanopaticles dispersed in a soft, flexible polymeric matrix (polydimethylsiloxane-PDMS).

Regarding the synthesis of the ZnO nanorods, the suggested methodology is based on a two-step procedure: this involves the selective growth of a metallic zinc (Zn) precursor layer,

followed by an aqueous chemical growth of ZnO nanocrystalline rods, out of an aqueous solution of zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) in the presence of ammonia. The proposed procedure is a simple and flexible scheme, carried out at relatively low temperature ($\theta < 100$ °C) and is consistent with different type of substrates. Additionally, the laser-based techniques employed for the deposition of the Zn layer, allow the deposition of ZnO NRs in the form of micro-structured patterns (patterned growth) or as a continuous layer, on substrates with flat or cylindrical geometry (optical fibers). More specifically, Laser-Induced Forward Transfer (LIFT) or Pulsed Laser Deposition (PLD) was employed for the fabrication of the micro-patterned or the continuous film precursor layer, respectively.

The thesis is organized in 6 chapters as outlined in the following:

In Chapter 1, the basic properties of ZnO are briefly described. Subsequently, a detailed review of methods appropriate for growing 1-D structures is presented, with emphasis on the patterned growth of ZnO NRs. The rest of the chapter reviews the current state-of-the-art, regarding growth and properties of ZnO nanostructures and fabrication of devices for ethanol vapor sensing.

In Chapter 2 the synthesis of ZnO NRs on silicon, in the form of micropatterned arrays, is presented. The LIFT technique, used for depositing patterned Zn precursor structures is described in 2.1. Next, the morphology, shape and collective growth features of ZnO NRs were investigated as a function of the precursor pattern structures that were deposited under conditions of ambient atmosphere or low vacuum. In the final section of the chapter, the results of a mechanistic study on the LIFT procedure are presented by use of a double-pulse scheme employing ultra-short laser pulses with controllable separation time (0.1-10 ps). The aim of this research was to modify the size and morphology of the deposited features by controlling the amount of the optical energy deposited on the precursor film for transferring the metal from the target to the substrate.

In Chapter 3, the optical properties of the ZnO NRs fabricated in this work were recorded and analyzed. Furthermore, the dependence of the optical properties on the presence of ethanol vapor in air was examined under room temperature and pressure conditions. ZnO NRs were grown in the form of a continuous layer on flat substrates of glass and quartz (SiO_2). The precursor Zn layers were deposited using the PLD technique, followed by chemical treatment for different time periods. It was observed that the PL emission of the optically excited samples was influenced by the presence of ethanol vapor, suggesting the ability of ZnO NRs to respond in gas presence at room temperature.

Chapter 4 presents the study of the optical properties of an effective detection probe, based on an optical fiber long period grating (LPG) overlaid with a ZnO NRs layer, grown with a methodology identical to the one used for the fabrication of ZnO NRs on flat substrates. Depending on the immersion time in the growth solution, nanorods of different geometrical characteristics (height-diameter) were grown, and examined as regards their sensing properties in ethanol enriched atmospheric air (50 Torr), at room temperature. This

special optical architecture provides a combined approach to ethanol vapor detection, via two detection parameters: the transmission of the optical fiber and the photoluminescence of the ZnO NRs deposited on its surface. The sensitivity of these NRs to detect identical ethanol vapor environments via photoluminescence changes was found to be significantly enhanced in comparison to those deposited on flat substrates.

Chapter 5 describes an alternative optical sensing system, based on highly luminescent ZnO nanoparticles, dispersed in an inert polydimethylsiloxane (PDMS) matrix. These nano-hybrid composites (ZnO/PDMS) offer several advantages regarding their fabrication process and mechanical properties, while demonstrating excellent response in ethanol detection, at room temperature. They were extensively examined for their sensitivity in a wide range of ethanol concentration values (0.4-60 Torr), the repeatability and response to multiple cycles of exposure, as well as for their sensing capacity against other gas vapors (isopropyl alcohol, water).

Finally in Chapter 6, an extensive description of technical aspects, concerning experimental setups and corresponding components (laser sources, sensing chamber, spectrometer, detector), which were employed during the various phases of this research are detailed. In addition, the chemical growth procedure used for the fabrication of ZnO NRs fabrication is overviewed along with a brief description of the analytical and diagnostic techniques used in the structural, morphological and optical characterization of the fabricated structures.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Οξείδιο ψευδαργύρου: Δομή και οπτικές ιδιότητες	1
1.1.1 Κρυσταλλική δομή	1
1.1.2 Ηλεκτρονική δομή.....	2
1.1.3 Οπτικές ιδιότητες.....	5
1.2 Νανοδομές ZnO	10
1.2.1 Σύνθεση μονοδιάστατων δομών ZnO.....	11
1.2.2 Συστοιχίες νανοράβδων ZnO (patterned growth).....	14
1.3 Μονοδιάστατες δομές ZnO ως αισθητήρια στοιχεία αερίων	23
1.3.1 Αισθητήρες τύπου αντίστασης με βάση μονοδιάστατες δομές ZnO	25
1.4 Περιεχόμενο μελέτης	34
Αναφορές	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΣΥΣΤΟΙΧΙΩΝ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ZnO	47
2.1 Μέθοδος LIFT	48
2.1.1 Μηχανισμός μεταφοράς με τη μέθοδο LIFT	50
2.1.2 Ανασκόπηση της μεθόδου LIFT.....	54
2.2 Ανάπτυξη διδιάστατων μικροδομημένων συστοιχιών νανοράβδων ZnO	60
2.2.1 Ανάπτυξη συστοιχιών ψευδαργύρου (Zn) στο κενό και στον αέρα με τη μέθοδο LIFT.....	60
2.2.2 Ανάπτυξη συστοιχιών νανοράβδων ZnO	62
2.3.1 Χαρακτηρισμός των στόχων-Διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς.....	69
2.3.2 Πειράματα LIFT με ζεύγη παλμών.....	71
2.3.3 Ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε δομές Zn	76
2.4 Συμπεράσματα	76
Αναφορές	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΠΙΠΕΔΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ZnO ΩΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΣΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ	85
---	----

3.1 Ανάπτυξη επίπεδων επιστρώσεων νανοράβδων ZnO	85
3.1.1 Μορφολογία	85
3.1.2 Κρυσταλλική δομή	87
3.1.2 Οπτικές ιδιότητες.....	88
3.1.3 Υπολογισμός της μεταβολής θερμοκρασίας κατά την οπτική διέγερση των νανοράβδων ZnO.....	94
3.2 Ανίχνευση αιθανόλης με φασματοσκοπία φωταύγειας	96
3.2.1 Μηχανισμός αίσθησης αιθανόλης μέσω μεταβολής φωταύγειας	99
3.3 Συμπεράσματα	102
Αναφορές	103

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ZnO ΣΕ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ	105
4.1 Ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε επιφάνεια οπτικής ίνας	106
4.1.1. Χαρακτηρισμός νανοράβδων ZnO	107
4.2 Παρακολούθηση της ανάπτυξης νανοράβδων ZnO στην επιφάνεια οπτικής ίνας σε πραγματικό χρόνο	111
4.3 Ανίχνευση αιθανόλης μέσω μετρήσεων του φάσματος διαπερατότητας οπτικής ίνας	115
4.4 Ανίχνευση αιθανόλης μέσω μετρήσεων φωταύγειας	117
4.5 Συμπεράσματα	120
Αναφορές	122

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΒΡΙΔΙΑ ZnO/PDMS ΩΣ ΟΠΤΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ	123
5.1 Παρασκευή και χαρακτηρισμός των νανουβριδίων ZnO/PDMS	124
5.1.1 Μορφολογία	124
5.1.2 Κρυσταλλικές- δομικές ιδιότητες	125
5.1.3 Οπτικές ιδιότητες.....	126
5.2 Επίδραση περιεκτικότητας νανοσωματίδιων ZnO στην ανίχνευση αιθανόλης	128
5.3 Μελέτη χαρακτηριστικών αίσθησης	132
5.3.1 Επαναληψιμότητα.....	132
5.3.2 Ευαισθησία	133

5.3.3 Χρόνος απόκρισης.....	135
5.3.4 Επιλεκτικότητα.....	137
5.4 Διερεύνηση του μηχανισμού αίσθησης αιθανόλης μέσω μεταβολών φωταύγειας του ZnO/PDMS.....	138
5.4.1 Εκπομπή φωταύγειας σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και αζώτου (N ₂).....	139
5.4.1 Ανίχνευση αιθανόλης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και αζώτου (N ₂) ...	140
5.5 Συμπεράσματα.....	142
Αναφορές.....	143
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	145
6.1 Πειραματικές διατάξεις.....	145
6.1.1 Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition-PLD)	145
6.1.2 Πειραματική διάταξη για την ανάπτυξη μικροσυστοιχιών.....	148
6.2 Χημική ανάπτυξη νανοράβδων ZnO.....	153
6.3 Τεχνικές ανάλυσης των επιστρώσεων	155
6.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)...	155
6.3.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffractometry-XRD).....	156
6.4 Φασματοσκοπία υπερταχείας άντλησης-ανίχνευσης (Ultra fast pump-probe Spectrometry)	158
6.5 Φασματοσκοπία φωταύγειας.....	159
6.5.1 Πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων φωταύγειας.....	160
Αναφορές.....	164
ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	165

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

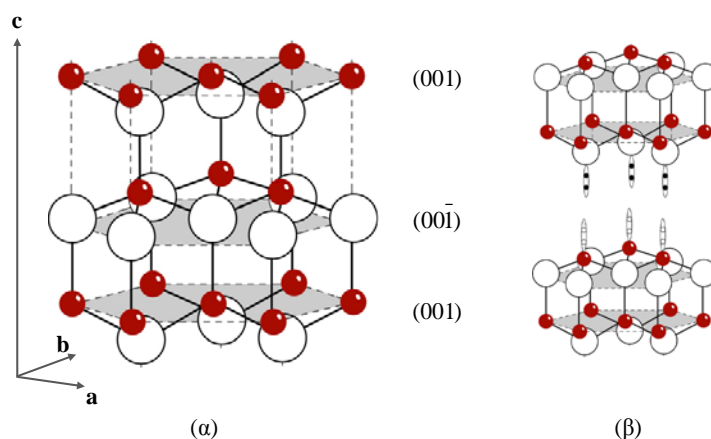
Εισαγωγή

1.1 ΟΞΕΙΔΙΟ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ: ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), είναι σύνθετος ημιαγωγός αμέσου χάσματος, της ομάδας II-VI. Συνίσταται από το στοιχείο $_{30}\text{Zn}$ της ομάδας II και το στοιχείο $_{8}\text{O}$ της ομάδας VI του περιοδικού πίνακα, με ηλεκτρονική διαμόρφωση $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2$ και $[\text{He}](2s)^2(2p)^4$ αντίστοιχα. Ο χημικός δεσμός ανάμεσα στον Zn και το O είναι ομοιοπολικός (με υβριδισμό τύπου sp^3), με σημαντικό ποσοστό ιοντικού δεσμού, θέτοντας το υλικό στα όρια των ομοιοπολικών και ιοντικών ενώσεων.

1.1.1 Κρυσταλλική δομή

Το ZnO κρυσταλλώνει σε τρεις φάσεις, οι οποίες είναι τετραεδρικής διαμόρφωσης, χαρακτηριστικό των ομοιοπολικών ενώσεων με υβριδισμό τύπου sp^3 , την εξαγωνική δομή βουρτσίτη (wurtzite), την κυβική δομή σφαλερίτη (zincblende) και την κυβική δομή άλατος (rocksalt) [1].



Εικόνα 1.1.1: (α) Κρυσταλλική δομή βουρτσίτη του ZnO (β) μοντέλο σύνδεσης των πολικών επιφανειών του ZnO [1]. Οι λευκές κενές σφαίρες παριστάνουν τα άτομα οξυγόνου και οι συμπαγείς τα άτομα ψευδαργύρου.

Η πιο σταθερή από τις παραπάνω δομές είναι αυτή του βουρτσίτη, όπου η μοναδιαία κυψελίδα έχει πλεγματικές σταθερές a και c με λόγο $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ (εικόνα 1.1.1α).

Σε αυτήν, το Zn^{2+} συνδέεται με τέσσερα O^{2-} και αντιστρόφως, τα κέντρα των οποίων βρίσκονται στις κορυφές ενός τετραέδρου. Τα επίπεδα από τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα Zn^{+2} και O^{2-} διατάσσονται εκ περιτροπής κατά μήκος της διεύθυνσης $[001]$ (άξονας c), δημιουργώντας πολική συμμετρία από τις επιφάνειες (001) και $(00\bar{1})$ αντίστοιχα. Οι επιφάνειες αυτές διαθέτουν μεγάλη ενέργεια και ενεργές θέσεις, ιδιότητες που ερμηνεύουν την προτιμητέα ανάπτυξη των νανοδομών του ZnO κατά μήκος του άξονα c (εικόνα 1.1.1β) [2].

1.1.2 Ηλεκτρονική δομή

Συνέπεια της περιοδικής δομής των κρυσταλλικών στερεών στην ενέργεια των ηλεκτρονίων των ατόμων τους, αποτελεί η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας, μεταξύ δύο ζωνών με επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις που ονομάζονται ζώνη σθένους (χαμηλότερη ενεργειακά) και ζώνη αγωγιμότητας (υψηλότερη ενεργειακά) [3].

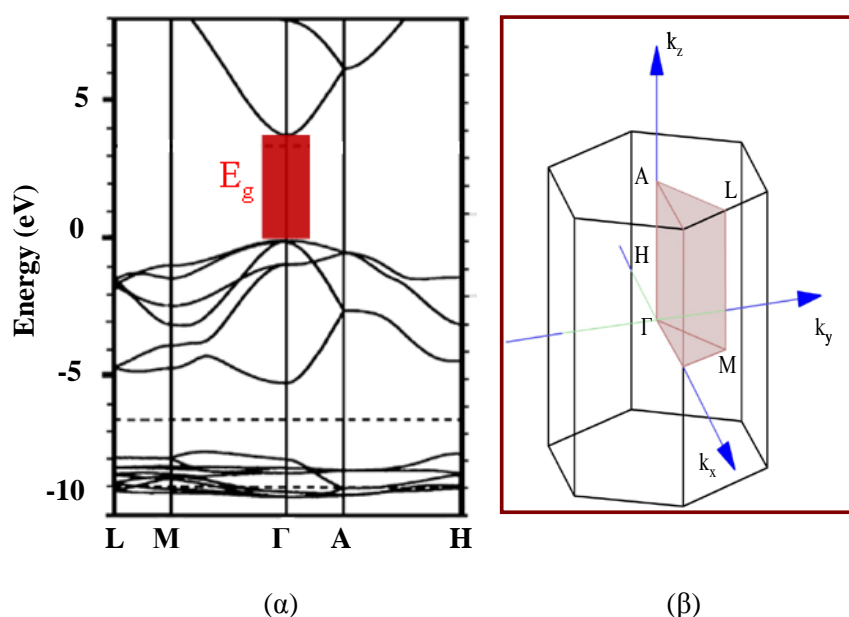
Για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών ζωνών των κρυσταλλικών δομών του ZnO διαφορετικές μέθοδοι, όπως η Local Density Approximation, Green's functional method, Density Functional Theory-DFT, first principles pseudopotential approach, έχουν εφαρμοστεί. Μέσω αυτών, επιδιώκεται η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger για στερεά σώματα, με χρήση δύο θεωρητικών μοντέλων, το μοντέλο Tight Binding (TB) και την προσέγγιση ελεύθερου ηλεκτρονίου (near free electron approximation). Το πρώτο μοντέλο (αναφέρεται και ως Linear Combination of Atomic Orbital-LCAO), στηρίζεται στην υπόθεση ότι τα τροχιακά του κρυστάλλου αποτελούν γραμμικό συνδυασμό των τροχιακών των ατόμων των στοιχείων που συνθέτουν το κρυσταλλικό πλέγμα. Στο πλαίσιο του δεύτερου μοντέλου, τα ηλεκτρόνια του στερεού, κινούνται ελεύθερα - εντός της περιοχής που καθορίζεται από την επιφάνεια του στερεού σώματος - και μελετάται η συμπεριφορά τους, υπό την επίδραση του περιοδικού δυναμικού των ατόμων του κρυσταλλικού στερεού.

Παράλληλα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς, έχει επιχειρηθεί ο προσδιορισμός των ηλεκτρονικών καταστάσεων για τη κρυσταλλική δομή βουρτσίτη του ZnO, μέσω πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιούν ακτίνες-X, ανάκλαση ή απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, αλλά και τεχνικές φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής (photoelectron spectroscopy-PES) [1].

Στην εικόνα 1.1.2 παρουσιάζεται η δομή ζωνών του ZnO για τη κρυσταλλική δομή βουρτσίτη και συγκεκριμένα, η εξάρτηση της ενέργειας E , των ηλεκτρονίων σθένους και αγωγιμότητας, από τον προσανατολισμό του κυματανύσματος k , κατά μήκος

χαρακτηριστικών αξόνων του αντίστροφου χώρου, στο εσωτερικό της πρώτης Ζώνης Brillouin (1η ΖB) [4].

Διακρίνονται διάφοροι κλάδοι που αντιστοιχούν σε διαφορετικές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger για κάθε k . Η ενεργειακή περιοχή στην οποία δεν υπάρχει κανένας κλάδος είναι το χάσμα του ημιαγωγού (E_g), ενώ οι κλάδοι πάνω και κάτω απ' αυτό, συνθέτουν τη ζώνη αγωγιμότητας και τη ζώνη σθένους, αντίστοιχα. Η βάση της ζώνης αγωγιμότητας σχηματίζεται από τα ενεργειακά επίπεδα των 4s τροχιακών του Zn^{2+} (ή τις αντιδεσμικές καταστάσεις των υβριδικών τροχιακών sp^3), ενώ η κορυφή της ζώνης σθένους σχηματίζεται από τα ενεργειακά επίπεδα των 2p τροχιακών του O^{2-} (ή τις δέσμιες καταστάσεις των υβριδικών τροχιακών sp^3) [5].



Εικόνα 1.1.2: (α) Η δομή ζωνών του ZnO ($E-k$) στην κρυσταλλική δομή βουρσίτη [4]. Ο οριζόντιος άξονας δίνει το κυματόνισμα σε διαφορετικές διευθύνσεις που ορίζονται στο β. (β): Η πρώτη Ζώνη Brillouin της εξαγωνικής δομής του ZnO. Το κέντρο της ΖB συμβολίζεται με το γράμμα Γ .

Το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκονται στο σημείο Γ , όπου $k=0$, υποδεικνύοντας ότι το ZnO είναι ένας ημιαγωγός αμέσου ενεργειακού χάσματος. Οι υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο self-interaction corrected pseudopotential (SIC-PP) και η τιμή του ενεργειακού χάσματος που προκύπτει από αυτούς (3.77 eV), είναι πολύ κοντά στην πειραματική τιμή (3.4 eV) [5].

Η ηλεκτρονική δομή για μονοδιάστατες και δισδιάστατες νανοδομές, όπως και νανοδομές μηδενικών διαστάσεων του ZnO [7] έχει επίσης υπολογιστεί. Στη βιβλιογραφική αναφορά 7 παρουσιάζεται λεπτομερής ανασκόπηση των μεθόδων και των αποτελεσμάτων των αντίστοιχων υπολογισμών. Παράδειγμα αποτελεί η έρευνα του Y. Zhang [8] και των

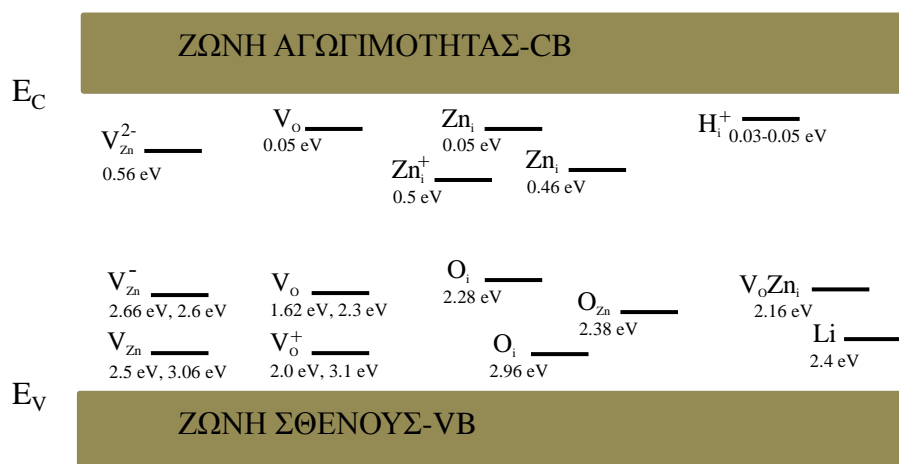
συνεργατών του, οι οποίοι χρησιμοποιώντας first-principles calculations δημοσίευσαν το 2009 τα αποτελέσματα για την ηλεκτρονική δομή νανοσυρμάτων του ZnO με δομή βουρτσίτη ή πυκνής διάταξης εξαγωνική δομή (Hexagonal Close Packed-HCP). Το ενεργειακό χάσμα για τις δομές βουρτσίτη μειώνεται με την αύξηση της διαμέτρου των νανοδομών και έχει τιμές από 2.00 έως 1.48 eV [8].

Η ηλεκτρονική δομή που χρησιμοποιείται για την περιγραφή των φυσικών φαινομένων που συμβαίνουν στο ZnO και τους ημιαγωγούς αμέσου χάσματος γενικότερα κατά την αλληλεπίδραση με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, παρουσιάζεται στην απλούστερη μορφή που δίνεται στην εικόνα 1.1.3.

Η οριζόντια γραμμή E_c αντιστοιχεί στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ η κορυφή της ζώνης σθένους σημειώνεται από την E_v . Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δυο αυτών ευθειών, οι οποίες απέχουν ενεργειακά κατά

$$E_g = E_c - E_v \quad 1.1$$

Η πλήρης απουσία καταστάσεων από το χάσμα ενός ημιαγωγού αντιστοιχεί σε τέλειο κρύσταλλο. Στην πραγματικότητα, οι κρύσταλλοι έχουν ατέλειες, δομικές και χημικές (προσμίξεις), οι οποίες εισάγουν ηλεκτρονικές καταστάσεις εντός του χάσματος του υλικού. Τα άτομα των προσμίξεων βρίσκονται είτε σε θέσεις του πλέγματος, αντικαθιστώντας ένα άτομο του βασικού στοιχείου του κρυστάλλου (πρόσμιξη υποκατάστασης), είτε έχουν παρεισφύσει ανάμεσα στα άτομα του κρυστάλλου (πρόσμιξη ενδοπλεγματική) [9].



Εικόνα 1.1.3: Απλοποιημένο ενεργειακό διαγράμματα για το ZnO, όπου απεικονίζονται οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας και οι ενεργειακές καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος, λόγω των ατελειών στον κρύσταλλο του ZnO [10].

Η εισαγωγή ξένων ατόμων σε ένα καθαρό κρύσταλλο δημιουργεί ενεργειακά επίπεδα ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας και τη ζώνη σθένους. Δότες (Donor-D) είναι στοιχεία με επιπλέον ηλεκτρόνια από αυτά που απαιτούνται για τη δημιουργία δεσμών με τα γειτονικά άτομα. Τα επιπλέον ηλεκτρόνια είναι ασθενώς συνδεδεμένα με τα γειτονικά τους άτομα και

δημιουργούν ενεργειακές καταστάσεις λίγο παρακάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας (E_C). Αποδέκτες (Acceptor-A) είναι οι προσμίξεις, οι οποίες διαθέτουν λιγότερα από τα απαιτούμενα ηλεκτρόνια σθένους για την δημιουργία δεσμών και οι καταστάσεις που εισάγουν στο χάσμα, ευρίσκονται σε ενέργεια πολύ κοντά στο πάνω όριο E_V της ζώνης σθένους.

Στον κρύσταλλο του ZnO, οι δομικές ατέλειες προέρχονται από κενές θέσεις οξυγόνου ή επιπλέον άτομα Zn ανάμεσα στα άτομα του κρυστάλλου. Στην εικόνα 1.1.3 παρουσιάζονται οι ενεργειακές καταστάσεις που δημιουργούνται από τις ατέλειες αυτές και λειτουργούν ως δότες ή αποδέκτες ηλεκτρονίων [10].

1.1.3 Οπτικές ιδιότητες

Ο παράγοντας που καθορίζει τις οπτικές ιδιότητες των υλικών είναι η ηλεκτρονική τους δομή. Ο κυρίαρχος ρόλος των ηλεκτρονίων προέρχεται από το γεγονός ότι οι αποστάσεις των ενεργειακών επιπέδων των ατόμων των υλικών και οι ενέργειες των φωτονίων, εμπίπτουν στην ίδια περιοχή.

Σε αδιατάραχτο σύστημα (0 K), η ζώνη σθένους των ημιαγώγιμων υλικών είναι τελείως συμπληρωμένη, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κενή. Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, συνήθως γίνεται με οπτική διέγερση με ελάχιστο ποσό ενέργειας ίσο με το ενεργειακό χάσμα E_g (εικόνα 1.1.3).

Κατά την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη θέση στη ζώνη σθένους, η οποία καλείται οπή και είναι θετικά φορτισμένη, λόγω της αφαίρεσης αρνητικού φορτίου. Οι οπές, όπως και τα ηλεκτρόνια, μετακινούνται ελεύθερα στον κρύσταλλο, καθώς ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού είναι δυνατό να καλύψει τη θέση τους, δημιουργώντας έτσι μια καινούργια ελεύθερη θέση. Αυτό ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου. Κατά συνέπεια, τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και οι οπές, με φορτία $-e$ και $+e$ αντίστοιχα, συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

Οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών στην αντίστοιχη ζώνη για τους χωρίς προσμίξεις, αμέσου χάσματος ημιαγωγούς, είναι:

$$n_e = N_c e^{-(E_c - E_F)/kT} \quad 1.2$$

και

$$n_p = N_p e^{(E_v - E_F)/kT} \quad 1.3$$

αντίστοιχα όπου, N_c , N_p το πλήθος (ανά μονάδα όγκου) των ενεργειακών σταθμών που δύναται να κατέχουν τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και οι οπές στη ζώνη σθένους,

k_B η σταθερά Boltzman και T η απόλυτη θερμοκρασία. E_F είναι η ενέργεια Fermi, η οποία αποδεικνύεται ότι είναι:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} \quad 1.4$$

Το γινόμενο

$$n_e n_p = n_i^2 = N_v N_c e^{-E_g / kT} \quad 1.5$$

ονομάζεται ενδογενής συγκέντρωση φορέων, εκφράζει την ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση ελεύθερων φορέων του ημιαγωγού και εξαρτάται από παραμέτρους του υλικού και τη θερμοκρασία. Για το ZnO είναι της τάξεως $10^6/\text{cm}^3$ [11].

I. Διέγερση

Διεγείροντας τον ημιαγωγό με δέσμη φωτονίων ενέργειας μεγαλύτερης του χάσματος μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, η συγκέντρωση φορέων στην ακτινοβολούμενη περιοχή αυξάνεται, σε σχέση με τις τιμές ισορροπίας και, ανάλογα με την προσφερόμενη πυκνότητα ισχύος και τη θερμοκρασία, παράγονται διαφορετικού τύπου σωματίδια.

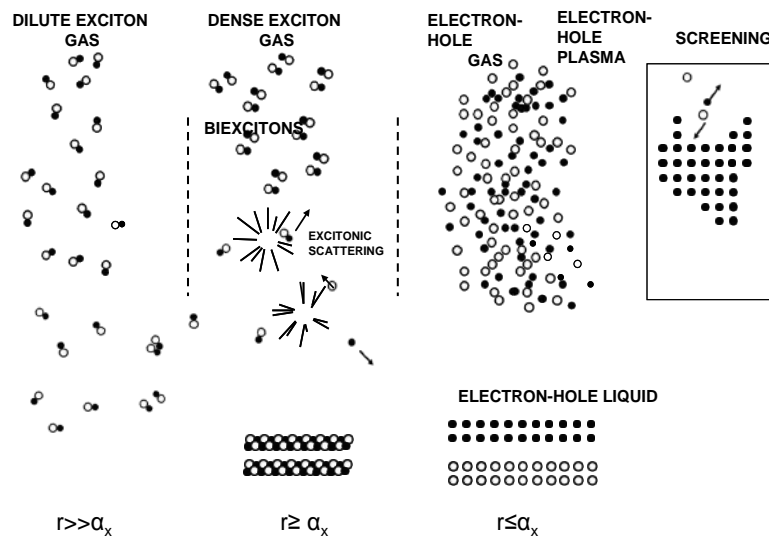
Με σχετικά χαμηλές τιμές πυκνότητες ισχύος ($0.01-10 \text{ W/cm}^2$), οι οποίες επιτυγχάνονται με λυχνίες ή λέιζερ συνεχούς λειτουργίας, παράγονται ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές τα οποία διαχέονται στο υλικό. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές συνδυαζόμενα με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb σχηματίζουν ελεύθερα εξιτόνια (Free Excitons-FE), μερικά ή όλα εκ των οποίων δεσμεύονται από δότες ή αποδέκτες δημιουργώντας δέσμια εξιτόνια (Bound Exciton-BE). Η ενέργεια σύνδεσης των ελεύθερων εξιτονίων του ZnO είναι $E_x = 60 \text{ meV}$ και έχουν ακτίνα Bohr $a_x = 2.34 \text{ nm}$ [12]:

$$E_x = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon a_x} \quad 1.6$$

όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου, ϵ_0 και ϵ η διηλεκτρική σταθερά του κενού και του υλικού, αντίστοιχα.

Εάν η πυκνότητα ισχύος διέγερσης είναι μεγάλη ($> 10^2 \text{ W/cm}^2$) και το υλικό βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία, είναι δυνατόν να σχηματιστούν διεξιτόνια (BX) ή εξιτονικά μόρια (excitonic molecules), τα οποία είναι συσσωματώματα από δύο ή περισσότερα εξιτόνια που συγκρατούνται μέσω δυνάμεων van der Waals. Τα διεξιτόνια του ZnO έχουν ενέργεια σύνδεσης 15 meV .

Υγρό ηλεκτρονίων-οπών (Electron Hole Liquid-EHL), είναι η κατάσταση που προκύπτει ως αποτέλεσμα της μεγάλης αύξησης της συγκέντρωσης εξιτονίων στο υλικό, λόγω της διέγερσης του. Σε αυτήν, το νέφος εξιτονίων συμπυκνώνεται σε μορφή σφαιρικών σταγονιδίων από ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές, τα ζεύγη των οποίων έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα σε σχέση με το περιβάλλον τους, το οποίο διατηρείται σε αέρια φάση. Χαρακτηρίζεται από σταθερή πυκνότητα και δημιουργείται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και μέτριες εντάσεις διέγερσης.



Εικόνα 1.1.4: Σχηματική αναπαράσταση των σωματιδίων ηλεκτρονίων-οπών που σχηματίζονται στο υλικό ενός ημιαγωγού κατά τη διέγερση με δέσμη φωτονίων διαφορετικής πυκνότητας ισχύος, που αυξάνεται προς τα δεξιά. Με a_x συμβολίζεται η ακτίνα του εξιτονίου [13].

Για πολύ υψηλές τιμές πυκνότητας ισχύος διέγερσης (1 kW/cm^2 - 10 MW/cm^2) που επιτυγχάνονται με παλμικά λέιζερ, η συγκέντρωση των εξιτονίων στο υλικό αυξάνεται περαιτέρω, οπότε η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής μειώνεται, λόγω της αλληλεπίδρασης με τα γειτονικά ελεύθερα σωματίδια (Coulomb screening). Το δυναμικό αλληλεπίδρασης τότε, είναι της μορφής:

$$U_s(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-k_s r) \quad 1.7$$

όπου k_s , παράγοντας θωράκισης (screening factor) που είναι ίσος με

$$k_s = \lambda^{-1} \quad 1.8$$

και λ , το χαρακτηριστικό μήκος θωράκισης [14]. Το μήκος λ είναι συνάρτηση του πλήθους των ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και μειώνεται με την αύξηση τους. Όταν η τιμή

του λ προσεγγίζει την τιμή της ακτίνας του ελεύθερου εξιτονίου a_x , τα ασταθή εξιτόνια διασπώνται, με αποτέλεσμα το υλικό να μεταβαίνει σε μια κατάσταση ιοντισμένων σωματιδίων, η οποία περιγράφεται από τον όρο πλάσμα ηλεκτρονίων-οπών (Electron Hole Plasma-EHP). Η μετάβαση αυτή, από σύστημα ουδέτερων εξιτονίων, στην μεταλλικού χαρακτήρα κατάσταση, ονομάζεται μετάβαση Mott και η αντίστοιχη πυκνότητα ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, πυκνότητα Mott (n_M). Με καλή προσέγγιση υπολογίζεται από τη σχέση [14]:

$$n_M \approx \frac{k_B T}{8\pi a_x^3 E_x} = \frac{k_B T \epsilon \epsilon_0}{e^2 a_x^2} \quad 1.9$$

η οποία για το ZnO δίνει $n_M \approx 1.5 \times 10^{24} m^{-3}$ [15].

Συνέπεια της μετάβασης αυτής, αποτελεί η λεγόμενη συρρίκνωση του χάσματος του ημιαγωγού (bandgap renormalization), το οποίο μειώνεται σε $E_g'(n_e) < E_g$ λόγω του μειωμένου δυναμικού που "αντιλαμβάνονται" τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού πλέγματος.

Η μεταβολή του εύρους του χάσματος του ZnO μπορεί να υπολογιστεί από τη εμπειρική σχέση:

$$\Delta E = E_g'(n_e) - E_g = An_e^{1/3} + Bn_e^{1/4} + Cn_e^{1/2} \quad 1.10$$

όπου n_e η πυκνότητα ηλεκτρονίων και A, B, C σταθερές που έχουν υπολογιστεί πειραματικά και έχουν τιμές για το ZnO ως εξής:

$$A = 6.86 \times 10^{-9} \text{ eVcm}, B = 1.6 \times 10^{-7} \text{ eVcm}^{3/4} \text{ και } C = 7.76 \times 10^{-12} \text{ eVcm}^{3/2} \text{ [16,17].}$$

Στην εικόνα 1.1.4 παριστάνονται σχηματικά τα σωματίδια που προκύπτουν από την απορρόφηση ακτινοβολίας από ημιαγωγούς, στις διάφορες περιοχές ενεργειών διέγερσης.

II. Μηχανισμοί αποδιέγερσης

Η διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πυκνότητας φορέων πάνω από τις τιμές ισορροπίας. Ακολουθείται από μια σειρά διεργασιών σκέδασης, μέσω των οποίων η ενέργεια των διεγερμένων ηλεκτρονίων κατανέμεται στο υπόλοιπο ηλεκτρονιακό σύστημα και στο πλέγμα του υλικού (σε χρόνους τάξεως ps), καθώς και από διαδικασίες επανασύνδεσης, προκειμένου το σύστημα να αποβάλει το πλεονάζον ποσό ενέργειας. Οι διαδικασίες σκέδασης περιλαμβάνουν συγκρούσεις των ελεύθερων φορέων μεταξύ τους και με τα ιόντα του πλέγματος, και παρουσιάζονται αναλυτικά στην ενότητα 2.1.1.

III. Επανασύνδεση

Με το όρο επανασύνδεση, περιγράφεται η αποδιέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας προς τη ζώνη σθένους και έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση του εμπλεκόμενου σε αυτή ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.

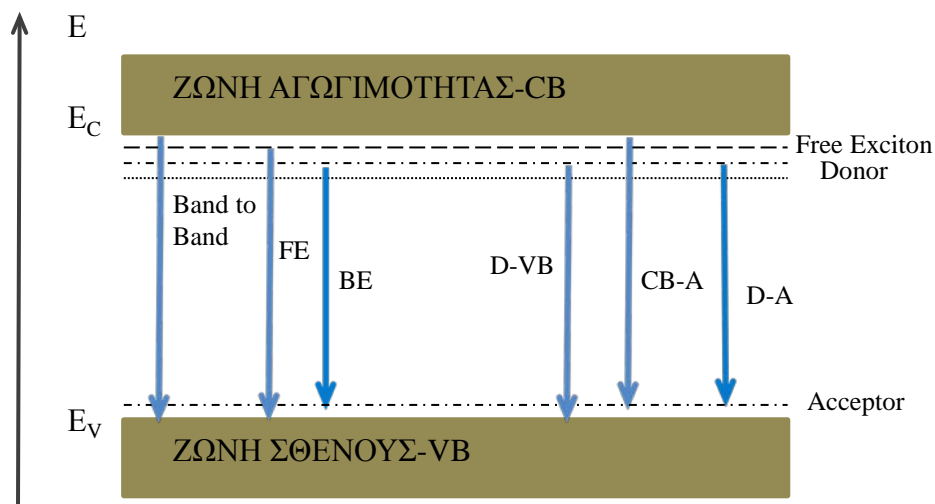
Υπάρχουν τρεις τρόποι με τους οποίους ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας συναντά οπή, που είχε δημιουργηθεί στη ζώνης σθένους κατά τη διέγερση. Η άμεση επανασύνδεση, η επανασύνδεση μέσα από ενδιάμεση κατάσταση στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και η επανασύνδεση Auger. Από αυτές, η πρώτη συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου, ενώ οι δύο τελευταίες είναι μη ακτινοβολητικές διεργασίες.

Η άμεση επανασύνδεση προϋποθέτει συμφωνία των κυματανυσμάτων της αρχικής και τελικής κατάστασης και στους ημιαγωγούς αμέσου χάσματος, όπως το ZnO, συνοδεύεται από αυθόρμητη εκπομπή φωτονίου, φαινόμενο γνωστό ως φωταύγεια.

Επειδή, πριν από την επανασύνδεση τα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι συγκεντρωμένα στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους αντίστοιχα, η φωταύγεια που εκπέμπεται σχετίζεται με το χάσμα του ημιαγωγού E_g .

Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι:

$$\hbar\omega = E_{final}(k) - E_{initial}(k) = E_g \quad 1.11$$



Εικόνα 1.1.5: Μηχανισμοί αποδιέγερσης κατά την επανασύνδεση φορέων ημιαγωγών αμέσου χάσματος [18].

Στους ημιαγωγούς εμμέσου χάσματος, η πιθανότητα άμεσης επανασύνδεσης είναι πολύ μειωμένη, αφού απαιτεί τη συμμετοχή φωνονίου, το οποίο μπορεί να απορροφήσει την διαφορά κυματανύσματος μεταξύ του μεγίστου της ζώνης σθένους και του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας.

Η άμεση επανασύνδεση των φορέων ημιαγωγού με εκπομπή φωταύγειας πραγματοποιείται με έξι ειδών κύριες μεταβάσεις, οι οποίες απεικονίζονται διαγραμματικά στο σχήμα 1.1.5 [18]:

- Από ελεύθερα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, προς ελεύθερες οπές της ζώνης σθένους (μετάβαση από ζώνη σε ζώνη, band to band transition).
- Από ελεύθερα εξιτόνια (Free Excitons-FE).
- Από δεσμευμένα εξιτόνια (BE).
- Από ελεύθερο φορέα, σε φορέα δεσμευμένο σε ατέλεια και συγκεκριμένα από δότη προς τη ζώνη σθένους (D-VB) ή από τη ζώνη αγωγιμότητας σε αποδέκτη (CB-A).
- Από δότη σε αποδέκτη (D-A).

Ατέλειες ή προσμίξεις δημιουργούν ενεργειακές καταστάσεις και εντός του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (deep level). Η επανασύνδεση ζευγών ηλεκτρονίων-οπών μέσω τέτοιων κέντρων επανασύνδεσης, δεν συνοδεύονται από εκπομπή φωτονίων (διαδικασίες παγίδευσης).

Η επανασύνδεση Auger είναι διαδικασία στην οποία συμμετέχουν τρία σωματίδια και κατά την οποία, η ενέργεια επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής μεταφέρεται (μη ακτινοβολητικά) προς άλλο ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας με μορφή κινητικής ενέργειας, το οποίο διεγείρεται σε υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση στη ζώνη αγωγιμότητας.

1.2 NANOΔΟΜΕΣ ZnO

Λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών τους, όπως αυξημένη επιφάνεια, μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων και εξαρτώμενο από τις διαστάσεις ενεργειακό χάσμα, οι νανοδομές αναμένεται να παρουσιάζουν αρκετά διαφορετικές οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με τις αντίστοιχες τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές [19].

Το ZnO συγκροτεί την πλουσιότερη οικογένεια νανοδομών (νανοσύρματα και οι μικρότερου ύψους νανοράβδοι, νανοίνες, νανοσωλήνες, κ.α.) συμπεριλαμβανομένων και εκείνων του άνθρακα και είναι από τα πιο σημαντικά υλικά για μελλοντικές εφαρμογές στην νανοτεχνολογία. Ανάλογα με τις διαστάσεις τους διακρίνονται σε σημειακές, μονοδιάστατες και δισδιάστατες νανοδομές. Από αυτές, οι σημειακές νανοδομές - νανοσωματίδια - ZnO έχουν χρησιμοποιηθεί σε βιολογικές εφαρμογές, ενώ οι δυσδιάστατες, σε μορφή επικαλύψεων, έχουν χρησιμοποιηθεί ως οπτικά, αντιδιαβρωτικά ή αισθητήρια στοιχεία.

Τα τελευταία χρόνια, οι μονοδιάστατες δομές του ZnO και κυρίως τα νανοσύρματα και οι νανοράβδοι ZnO έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον πολλών επιστημονικών ομάδων και, η έρευνα εξελίσσεται με εντυπωσιακούς ρυθμούς.

Οι μέθοδοι παρασκευής των δομών αυτών, παρουσιάζονται στη συνέχεια, με έμφαση στην ανάπτυξη εντοπισμένων επικαλύψεων από νανοράβδους ZnO (patterned growth).

1.2.1 Σύνθεση μονοδιάστατων δομών ZnO

Οι μέθοδοι σύνθεσης νανοράβδων ZnO ταξινομούνται κυρίως σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στις μεθόδους αέριας φάσης και στις υδροχημικές. Τεχνικές όπως ιονοβολή (sputtering) [20] και electrospinning [21] συναντώνται με μικρότερη συχνότητα στην υπάρχουσα βιβλιογραφία και δεν υπάγονται στις παραπάνω κατηγορίες.

I. Μέθοδοι αέριας φάσης

Στην κατηγορία των μεθόδων αέριας φάσης ανήκουν:

- η τεχνική VLS (Vapor Liquid Solid) [22] και η παραλλαγή της φυσική εναπόθεση ατμών (Physical Vapor Deposition-PVD) [23]
- η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapour Deposition-CVD) [24]
- εναπόθεση ατμών οργανομεταλλικών ενώσεων (Chemical Vapour Deposition-MOCVD) [25]
- η μοριακή επιταξία (Molecular Beam Epitaxy-MBE) [26] και
- η εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition-PLD) [27,28]

Οι τεχνικές VLS και MOCVD είναι οι πιο διαδεδομένες. Λαμβάνουν χώρα σε θάλαμο κενού, όπου μέσω εξάτμισης ή χημικών αντιδράσεων παράγονται αέρια συστατικά του προς ανάπτυξη υλικού, τα οποία μεταφέρονται και συμπυκνώνονται σε επιφάνεια στερεού υποστρώματος που διατηρείται σε υψηλή θερμοκρασία (500-1500 °C).

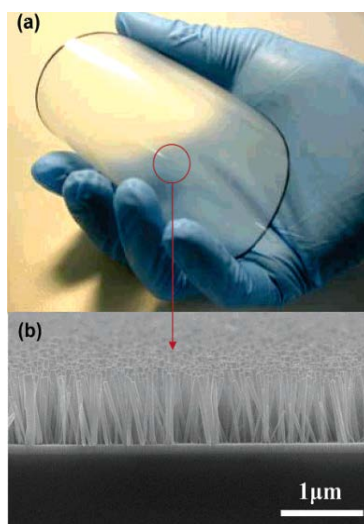
Κατά τη διαδικασία VLS, τα παραγόμενα αέρια συστατικά, αλληλεπιδρούν με "σταγονίδια" καταλύτη (διαστάσεων μερικών δεκάδων νανομέτρων) που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, για τη ενίσχυση της ανάπτυξης των νανοράβδων. Με χρήση καταλυτών Au, Cu, Ni, Sn, έχουν αναπτυχθεί νανοράβδοι ZnO [29], των οποίων η ποιότητα και η διεύθυνση ανάπτυξης καθορίζεται από την πίεση των αερίων στο θάλαμο και το πάχος του επιστρώματος του καταλύτη [30,31]. Παρότι η μέθοδος παρέχει υψηλής κρυσταλλικότητας προϊόντα, η παρουσία καταλυτών και οι υψηλές, μη συμβατές με οργανικά υποστρώματα θερμοκρασίες, συνιστούν σοβαρά μειονεκτήματα.

Στη μέθοδο MOCVD δεν απαιτείται η χρήση καταλυτών, οπότε ελαχιστοποιείται η πιθανότητα ενσωμάτωσης ακαθαρσιών από τον καταλύτη στο αναπτυσσόμενο υλικό και χρησιμοποιούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την VLS. Τόσο η τεχνική MOCVD όσο και η MBE, ενώ παρέχουν υψηλής ποιότητας νανοδομές ZnO, δεν έχουν υιοθετηθεί αρκετά λόγω του μεγάλου κόστους εγκατάστασης και λειτουργίας.

Η τεχνική PLD σε σχέση με τις προηγούμενες μεθόδους, παρουσιάζει προβλήματα επαναληψιμότητας και χαμηλό έλεγχο στη ποιότητα των εναποθέσεων, ενώ τα υλικά που παρασκευάζονται με τη μέθοδο electrospinning και sputtering είναι υποδεέστερης κρυσταλλικής ποιότητας.

II. Υδροθερμικές μέθοδοι

Οι υδροχημικές μέθοδοι συγκεντρώνουν ένα πλήθος συγκριτικών πλεονεκτημάτων σε σχέση με τις προηγούμενες και έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη σύνθεση υψηλής κρυσταλλικότητας μονοδιάστατων δομών ZnO [32]. Έχουν χαμηλό κόστος, χρησιμοποιούν ακίνδυνα χημικά, εφαρμόζονται εύκολα για την επικάλυψη μεγάλων επιφανειών - τάξεως ενός πειραματικού δισκίου (wafer) (εικόνα 1.2.1) - και είναι δυνατόν να ενσωματωθούν σε διατάξεις της καθιερωμένης τεχνολογίας πυριτίου. Δεν απαιτείται η χρήση καταλυτών και ταυτόχρονα, η ανάπτυξη του υλικού πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα θερμοκρασίας (60-100 °C), συμβατά με εύκαμπτα οργανικά υποστρώματα. Επιπλέον, με τη βελτιστοποίηση απλών παραμέτρων, όπως συγκέντρωση διαλύματος και χρόνος ανάπτυξης, παρέχεται έλεγχος στη μορφολογία και τις ιδιότητες των τελικών νανοδομών. Τέλος, με την εναπόθεση πρόδρομου βοηθητικού επιστρώματος ZnO (ή ψευδαργύρου Zn που εύκολα οξειδώνεται σε ZnO), γίνεται εφικτή η εναπόθεση νανοδομών ZnO, πρακτικά σε οποιαδήποτε επιφάνεια.



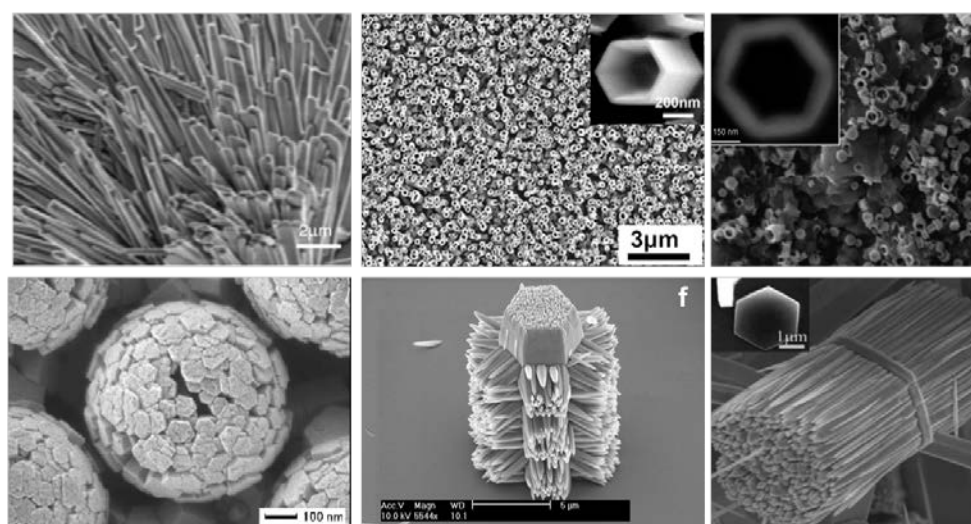
Εικόνα 1.2.1: Εναπόθεση νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα πολυουραιθάνης (TPU) διαμέτρου 4 ιντσών [36].

Επιστρώσεις νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα πυριτίου [33], πολυδιμεθυλοσιλοξάνιου (polydimethylsiloxane PDMS) [34], πολυστυρένιου (polystyrene) [35], πολυουραιθάνης (polyurethane-TPU) [36] ή ακόμη σε χαρτί [37] και φύλλο λοτού [38] έχουν ανακοινωθεί τα τελευταία χρόνια. Το πρόδρομο στρώμα εναποτίθεται πριν από τη χημική ανάπτυξη, με το

πάχος και τη μωσαϊκότητα, να καθορίζει την πυκνότητα και τη διάμετρο των νανοράβδων αντίστοιχα [39]. Εκτός από τα παραπάνω, στη βιβλιογραφία συναντώνται και περιπτώσεις ανάπτυξης νανοράβδων ZnO, χωρίς πρόδρομη επίστρωση, αλλά με χρήση πιο πολύπλοκων μονοστρωματικών υλικών, τα οποία προκύπτουν μέσω αυθόρμητης αυτο-διοργάνωσης (self assembled monolayers-SAMs) [40].

Παραλλαγή της υδροχημικής είναι η ηλεκτροχημική εναπόθεση, στην οποία η εκκίνηση της χημικής αντίδρασης επιτυγχάνεται μέσω παροχής ηλεκτρικού ρεύματος [41]. Σε αυτή την περίπτωση, είναι δυνατή η ανάπτυξη νανοδομών ZnO σε επίπεδες ή κυρτές επιφάνειες, χωρίς την προϋπόθεση του προδρόμου επιστρώματος, αρκεί να είναι αγωγίμες [42].

Κατά τις χημικές διαδικασίες, η κρυστάλλωση του ZnO πραγματοποιείται μέσω υδρόλυσης αλάτων του ψευδαργύρου Zn, σε ένα βασικό διάλυμα. Τα πιο διαδεδομένα άλατα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι νιτρικός και οξεικός ψευδάργυρος ($Zn(NO_3)_2$ και $Zn(CH_3CO_2)_2$ αντίστοιχα) σε βασικά διαλύματα KOH, NaOH ή ασθενέστερων βάσεων, όπως αμμωνίας (NH_3) και μεθенаμίνης ($C_6H_{12}N_4$, HMT).



Εικόνα 1.2.2: Νανοδομές ZnO που έχουν αναπτυχθεί με υδροχημική ανάπτυξη: (α) νανοζώνες (nanobelts) [43] (β) νανοσωλήνες (nanotubes) [44] (γ) νανοδακτύλιοι (nanorings) [45] (δ) σφαίρες (nanospheres) [46] και (ε) δομές σε ιεραρχία (hierarchical) [47].

Οι νανοράβδοι ZnO είναι η επικρατέστερη παρατηρούμενη νανοδομή, κατά την ανάπτυξη με χημικές μεθόδους. Παρόλα αυτά, δομές όπως νανοζώνες [43], νανοσωλήνες [44], νανοδακτύλιοι [45], σφαίρες [46] και δομές σε ιεραρχία [47,48], έχουν επίσης παρατηρηθεί. Τέτοιου τύπου δομές βρίσκουν εφαρμογή στη τεχνολογία φωτοβολταϊκών κυττάρων και αισθητήρων και παρουσιάζονται στην εικόνα 1.2.2.

Οι παράγοντες που ευνοούν το σχηματισμό των παραπάνω δομών, έναντι των νανοράβδων, σχετίζονται με το πάχος της πρόδρομης επίστρωσης, καθώς και παραμέτρους του διαλύματος χημικής ανάπτυξης, όπως συστατικά, συγκέντρωση και επεξεργασία, η οποία πολλές φορές εξελίσσεται σε περισσότερα του ενός βήματα.

1.2.2 Συστοιχίες νανοράβδων ZnO (patterned growth)

Ο έλεγχος της τοποθέτησης και της μορφολογίας των μονοδιάστατων δομών του ZnO αποτελεί αντικείμενο συστηματικής μελέτης την τελευταία δεκαετία, με στόχο την εφαρμογή τους σε προηγμένες ερευνητικές, αναλυτικές και διαγνωστικές εφαρμογές.

Οι απαιτούμενες προϋποθέσεις, για την πλήρη αξιοποίηση των παραγόμενων συστοιχιών στις ανερχόμενες τεχνολογίες, σχετίζονται με τη χαμηλή - συμβατή με διαφορετικού τύπου υποστρώματα - θερμοκρασία, τον υψηλό βαθμό ελέγχου και ευελιξίας στο σχέδιο της συστοιχίας, τον προσανατολισμό, τις διαστάσεις και το σχήμα των νανοράβδων που τη συνθέτουν και τέλος την απουσία καταλύτη.

Για την εναπόθεση νανοράβδων ZnO με εντοπισμένη χωρική κατανομή, η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει το συνδυασμό τεχνικών εγγραφής συστοιχιών - φωτολιθογραφία και παραλλαγές αυτής, αποτύπωση με επαφή (micro-contact printing), αποτύπωση με ψεκασμό μελάνης (inkjet printing) - με τις μεθόδους ανάπτυξης νανοράβδων ZnO [49]. Από αυτές τις μεθοδολογίες, τα απαιτούμενα για χαμηλές θερμοκρασίες και απουσία καταλύτη ικανοποιούνται μόνο από εκείνες που χρησιμοποιούν υδροχημικές αντιδράσεις για την ανάπτυξη των νανοράβδων ZnO. Τα σπουδαιότερα επιτεύγματα αυτών των τεχνικών, παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα.

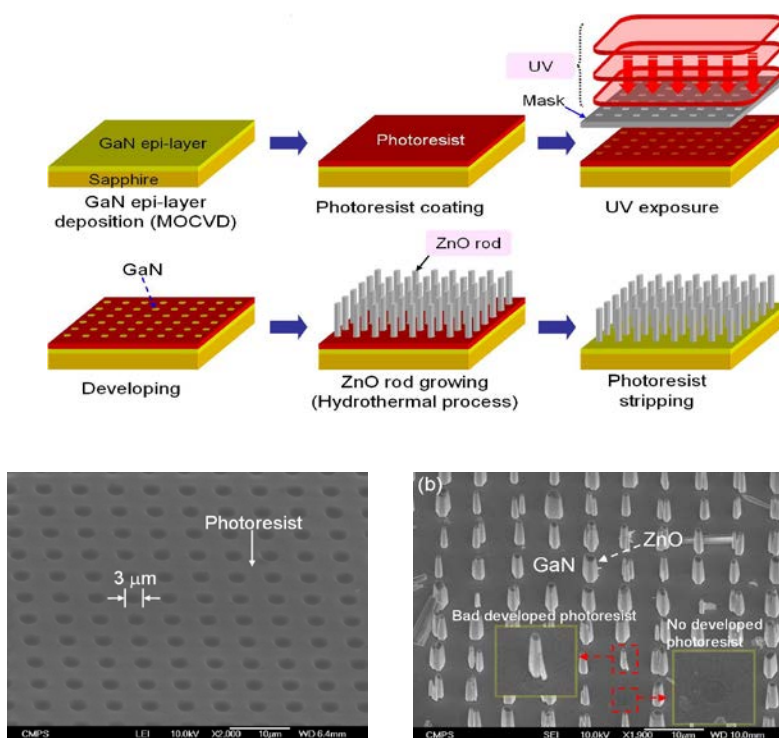
I. Φωτολιθογραφία

Η φωτολιθογραφία αποτελεί κυρίαρχη τεχνολογία με ευρύτατη χρήση στην μικρομηχανική για την επιλεκτική απομάκρυνση ενός υλικού. Κατά τη διαδικασία αυτή, η προς επεξεργασία επιφάνεια/ υπόστρωμα επιστρώνεται με λεπτό υμένιο φωτοευαίσθητου υλικού (photoresist), το οποίο μέσω κατάλληλης μάσκας εκτίθεται επιλεκτικά σε υπεριώδη ακτινοβολία [32]. Η μάσκα είναι πολυμερικό επίχρισμα από πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) ή οποιοδήποτε αδρανές στο UV υλικό [32]. Ακολουθεί χημική επεξεργασία σε κατάλληλο διαλύτη, κατά την οποία οι εκτεθειμένες στην ακτινοβολία περιοχές, λόγω φωτοχημικής μετατροπής και παραγωγής προϊόντων διαφορετικής διαλυτότητας, απομακρύνονται, επιτρέποντας την εμφάνιση της αρχικής επιφάνειας στην αντίστοιχη περιοχή.

Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοράβδων σε διαμορφωμένες με συστοιχίες επιφάνειες, μελετήθηκε μέσω θεωρητικών μοντέλων και βρέθηκε να είναι αντίστροφα ανάλογος της πυκνότητας των νανοράβδων [50, 51].

Το 2005, η ομάδα Y. Tak και λοιποί, μετά από εκτενή διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των νανοράβδων ZnO, που αναπτύσσονται σε χημικό διάλυμα $Zn(NO_3)_2$ και αμμωνίας (NH_3) σε πρόδρομο στρώμα ψευδαργύρου, δημοσίευσε για πρώτη φορά την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε εντοπισμένες θέσεις [52]. Η πρόδρομη συστοιχία Zn εναποτέθηκε σε υπόστρωμα πυριτίου, χρησιμοποιώντας τη διαδικασία της φωτολιθογραφίας. Το μέγεθος των μοναδιαίων στοιχείων (pixel) είναι της τάξεως δεκάδων

μικρομέτρων και αποτελείται από μεγάλης πυκνότητας νανοράβδους [52]. Ο B.S. Kang και οι συνεργάτες του, αργότερα παρατήρησαν ότι η κατευθυντικότητα των νανοράβδων ZnO σε πυρίτιο, εξαρτάται από τον προσανατολισμό του κρυστάλλου του υποστρώματος, πιο έντονη για την περίπτωση υποστρώματος Si (100) [53].



Εικόνα 1.2.3: (α) Διαδικασία φωτολιθογραφίας για την ανάπτυξη συστοιχίας νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα GaN (β) υπόστρωμα GaN με σπές στο φωτοευαίσθητο υλικό (γ) νανοράβδοι ZnO [54].

Η ανάπτυξη συστοιχιών από νανοράβδους ZnO σε υπόστρωμα GaN, έχει πραγματοποιηθεί χωρίς την ύπαρξη πρόδρομης επίστρωσης, λόγω της πολύ μικρής αναντιστοιχίας των πλεγματικών σταθερών των δύο υλικών (1.9%) [54]. Χρησιμοποιώντας φωτολιθογραφία για τη δημιουργία σπών στο υπόστρωμα GaN και χημικό διάλυμα $Zn(NO_3)_2$ και διαιθυλενοτριαμίνης (DETA), αναπτύχθηκε συστοιχία από καλά ευθυγραμμισμένες μονήρεις νανοράβδους με διάμετρο 3 μm , στις θέσεις των αρχικών σπών (εικόνα 1.2.3).

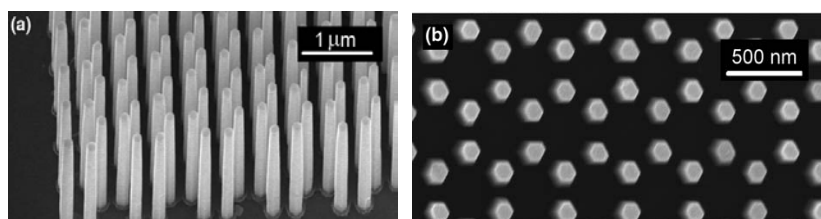
Εγγραφή συστοιχιών νανοράβδων ZnO χωρίς τη χρήση προδρόμου στρώματος (ZnO ή Zn) έχει επίσης επιτευχθεί μέσω επιλεκτικής ενεργοποίησης της επιφάνειας του υποστρώματος με φωτόλυση [55] ή με την εναπόθεση υδροφιλικών αυτο-διοργανωμένων υλικών SAMs [56].

Πολύ πρόσφατα, ο M. Mazloumi και οι συνεργάτες του, παρουσίασαν αισθητήρα υπεριώδους ακτινοβολίας με υψηλή ευαισθησία και γρήγορη απόκριση, ο οποίος χρησιμοποιεί ZnO ως αισθητήριο στοιχείο [57]. Το ηλεκτρικό κύκλωμα του αισθητήρα,

διαθέτει ηλεκτρόδια από Pt, τα οποία έχουν εναποτεθεί μέσω φωτολιθογραφίας σε πλακέτα Si/SiO₂. Οι νανοδομές ZnO αναπτύχθηκαν μεταξύ των ηλεκτροδίων κατά την θέρμανση διαλύματος οξικού ψευδαργύρου με ακτινοβολία μικροκυμάτων.

II. Λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam lithography)

Στη φωτολιθογραφία, το φαινόμενο της περίθλασης, επιβάλλει την ύπαρξη κατώτατου ορίου στις διαστάσεις των εγγραφόμενων δομών ($k \frac{\lambda}{NA}$ όπου $k \sim 0.68$, λ : μήκος κύματος ακτινοβολίας, NA: το αριθμητικό άνοιγμα του φακού εστίασης) [58]. Για την άρση του κατώτατου ορίου, της τάξης των μικρομέτρων για την υπεριώδη ακτινοβολία, αναπτύχθηκε η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, όπου τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια έχουν μήκος κύματος της τάξεως Ångstroms, παρέχοντας μεγαλύτερη ανάλυση στις εγγραφόμενες δομές, σε σχέση με τη συμβατική λιθογραφία [59].



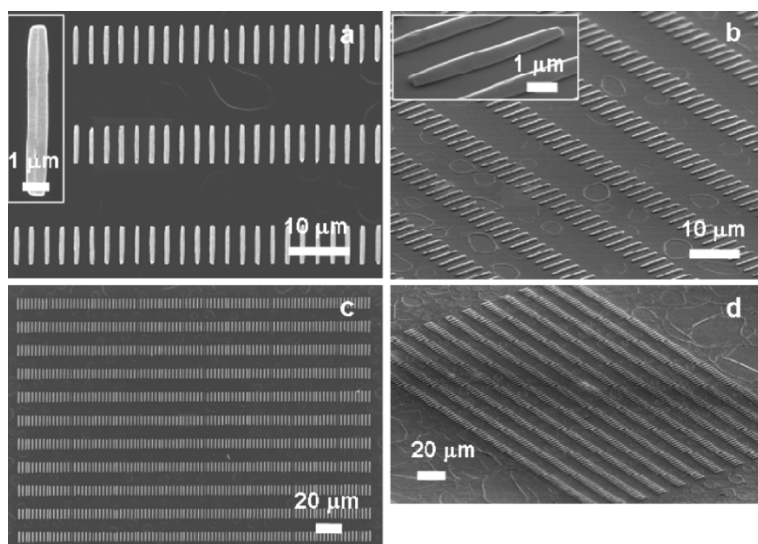
Εικόνα 1.2.4: Συστοιχίες νανοράβδων ZnO με διαφορετική περιοδικότητα που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα ZnO, με συνδυασμό λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης και υδροχημικής ανάπτυξης [63].

Η ανάπτυξη συστοιχιών από νανοςύρματα ZnO, μέσω ηλεκτρονιακής λιθογραφίας και χημικών διαδικασιών, έχει πραγματοποιηθεί σε ανόργανα (Si [60], GaN [61] γυαλί [62], μέταλλα [63]) ή οργανικά υποστρώματα (πολυμερή) [64].

Η ομάδα J. Volk και λοιποί [63] έχει επιτύχει την ανάπτυξη μονήρων νανοράβδων ZnO διαστάσεων περίπου 100 nm, σε συγκεκριμένες θέσεις υποστρωμάτων ZnO και ρουθηνίου (Ru), οι οποίες απέχουν μεταξύ τους 175 έως 350 nm. Οι παραγόμενες νανοράβδοι παρουσιάζουν υψηλή ομοιομορφία ως προς τις διαστάσεις τους, με σχετική απόκλιση μικρότερη από 2% (εικόνα 1.2.4).

Το 2007, ο W. Weintraub [64] και οι συνεργάτες του παρουσίασαν την επιλεκτική εναπόθεση νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα πολυμερούς (πολυϊμίδιο), μέσω μεθόδου που δεν απαιτεί πρόδρομο στρώμα. Η επιφάνεια εναπόθεσης καλύπτεται με χρυσό και έπειτα με PMMA, πάνω στο οποίο ορίζονται με ηλεκτρονιακή λιθογραφία οι περιοχές της εναπόθεσης. Η ανάπτυξη των νανοράβδων λαμβάνει χώρα σε χημικό διάλυμα Zn(NO₃)₂ και HMTA, ενώ το υπόστρωμα, μέσω της επίστρωσης του χρυσού, είναι συνδεδεμένο με πηγή τάσης 500 mV, για την ενεργοποίηση της εναπόθεσης των νανοράβδων ZnO. Με τη μέθοδο αυτή έχουν αναπτυχθεί συστοιχίες από νανοράβδους με διάμετρο από 50-150 nm και ύψος 1.4 μm. Τα

μοναδιαία στοιχεία (pixels) είναι κυκλικού σχήματος, απέχουν μεταξύ τους $\sim 10 \mu\text{m}$ και έχουν διαστάσεις (διάμετρο) $\sim 5 \mu\text{m}$. Η ανάπτυξη συστοιχιών από μονήρεις νανοράβδους σε απόσταση $0.5 \mu\text{m}$ μεταξύ τους, παρουσιάστηκε επίσης από την ίδια ομάδα.



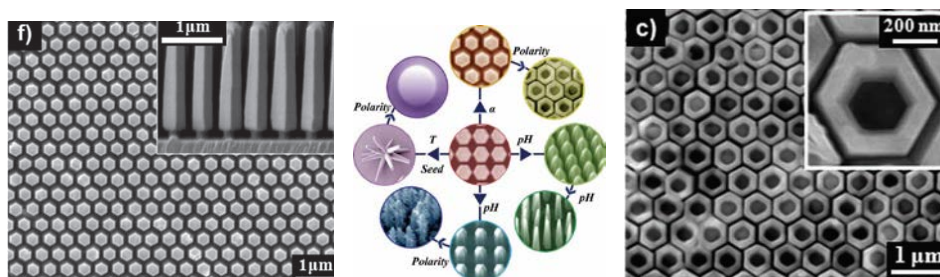
Εικόνα 1.2.5: Διαφορετικές όψεις συστοιχίας από νανοράβδους ZnO που έχουν αναπτυχθεί κατά την διεύθυνση $\langle 0001 \rangle$ σε υπόστρωμα μονοκρυστάλλου ZnO, με συνδυασμό λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης και υδροχημικής ανάπτυξης [65].

Χρησιμοποιώντας ηλεκτρονιακή λιθογραφία και χημικές μεθόδους έχει επιτευχθεί η ανάπτυξη συστοιχιών από οριζόντιες νανοράβδους ZnO [65, 66], οι οποίες βρίσκουν πλούσιες εφαρμογές ως πιεζοηλεκτρικά ή ηλεκτρομηχανικά στοιχεία, καθώς και ως τρανζίστορ εγκαρσίου πεδίου (FET) [66]. Οι νανοράβδοι ZnO έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ZnO κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση $\langle 0001 \rangle$, με διάμετρο και μήκος 800 nm και $6 \mu\text{m}$ αντίστοιχα, ενώ η περίοδος στοίχισης είναι περίπου $2 \mu\text{m}$ (εικόνα 1.2.5).

III. Λιθογραφία συμβολής ακτίνων λέιζερ

Το συγκριτικό πλεονέκτημα αυτής της παραλλαγής της λιθογραφίας είναι η απουσία μάσκας απεικόνισης και η δυνατότητα εναπόθεσης νανοράβδων, σε εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια επίστρωσης. Η εγγραφή συστοιχίας στηρίζεται στο φαινόμενο της συμβολής ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, με την επιλεκτική απομάκρυνση του υλικού να πραγματοποιείται στις περιοχές του δείγματος που υπόκεινται στην ενισχυτική συμβολή δύο δεσμών λέιζερ. Το 2010, ο K.S. Kim [67] και οι συνεργάτες του επέδειξαν την περιοδική εναπόθεση πολύ καλά ευθυγραμμισμένων νανοράβδων ZnO, σε διαφορετικές επιφάνειες (Si, SiO₂ και FTO-fluorine doped tin oxide) και σε εκτεταμένη περιοχή ακτίνας 2 in, με πρόδρομη επίστρωση ZnO, χρησιμοποιώντας λιθογραφία συμβολής και υδατικό διάλυμα

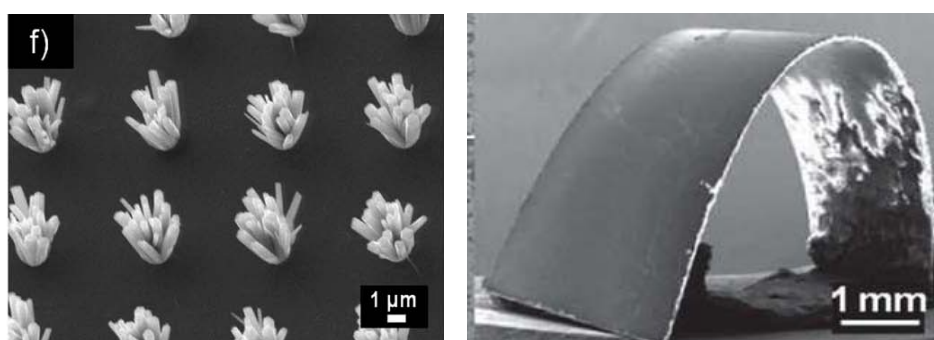
Zn(NO₃)₂ και HMTA. Νανοράβδοι με διάμετρο 400 nm αναπτύσσονται στις οπές που δημιουργούνται κατά την έκθεση φωτοευαίσθητου υλικού - που έχει εναποτεθεί στο ZnO - στις συμβάλλουσες δέσμες από λέιζερ υπεριώδους εκπομπής (He-Cd, λ = 325nm), ενώ μεταβάλλοντας τις συνθήκες χημικής ανάπτυξης είναι δυνατή η μετατροπή των νανοράβδων σε άλλης μορφής νανοδομές του ZnO, όπως νανοσωλήνες και νανοακίδες (εικόνα 1.2.6).



Εικόνα 1.2.6: Συστοιχίες από (α) νανοράβδους και (β) νανοσωλήνες ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα Si, με συνδυασμό λιθογραφίας συμβολής δεσμών λέιζερ και υδροχημικής ανάπτυξης [67].

Απόλυτα ευθυγραμμισμένες νανοράβδους επιδεικνύουν και οι Y. Wei [68] σε υπόστρωμα GaN και Si διαστάσεων 2 ιντσών, χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική και υδατικό διάλυμα ZnCl₂ με HMTA. Με την πυκνότητα ενέργειας στο δείγμα, αυξάνεται η διάμετρος των οπών στο φωτοευαίσθητο πολυμερές και κατά συνέπεια οι διαστάσεις των νανοράβδων.

Πρόσφατα, η ομάδα W.L. Ong και λοιποί [69] παρουσίασαν την επέκταση της μεθόδου σε εύκαμπτα υποστρώματα, με την επιτυχή εναπόθεση περιοδικών δομών ZnO, σε τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET). Οι παραγόμενες δομές έχουν περίοδο από 2 έως 8 μm και μορφή δεσμίδας νανοράβδων, με διάμετρο 80-600 nm και ύψος 2-3.3 μm. Η μηχανική αντοχή του υλικού μετά την εναπόθεση είναι εξαιρετική, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.7.



Εικόνα 1.2.7: Συστοιχίες από νανοράβδους ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), με συνδυασμό λιθογραφίας συμβολής δεσμών λέιζερ και υδροχημικής ανάπτυξης [69].

Το 2007, εφαρμόστηκε από την ομάδα μας (ΙΗΔΛ-ΙΤΕ), η τεχνική LIFT (Laser Induced Forward Transfer), η οποία στηρίζεται σε τεχνολογία λέιζερ, για την απευθείας αποτύπωση συστοιχιών Zn σε πυρίτιο και την αναπαραγωγή συστοιχιών νανοράβδων ZnO, μέσω χημικής

εναπόθεσης [70,71]. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας, παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

IV. Αποτύπωση με επαφή (Micro contact printing ή Micro imprint lithography)

Ανήκει στην κατηγορία των τεχνικών μηχανικής εναπόθεσης, με το υπό μεταφορά υλικό να ευρίσκεται σε υγρή φάση. Η εναπόθεση πραγματοποιείται υπό μορφή κηλίδων, με απευθείας επαφή κατάλληλα διαμορφωμένης ελαστομερούς σφραγίδας - η οποία έχει εμβαπτιστεί στο υλικό εκτύπωσης - και της επιφάνειας υποδοχής. Έχει χρησιμοποιηθεί για την εγγραφή συστοιχιών του προδρόμου στρώματος Zn ή ZnO, που απαιτείται για την ανάπτυξη μονοδιάστατων δομών του ZnO με υδροχημικές μεθόδους.

Ο C.H. Wang [72] και οι συνεργάτες του, το 2007 παρουσίασαν την ανάπτυξη συστοιχιών από νανοράβδους ZnO σε διαφορετικά υποστρώματα (Si, γυαλί, πλαστικό), στοχεύοντας σε εφαρμογές της τεχνολογίας φωτοβολταϊκών στοιχείων. Κηλίδες οξεικού ψευδαργύρου εναποτίθενται, μέσω επαφής σφραγίδας από πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (polydimethylsiloxane-PDMS) που φέρει οξεικό ψευδάργυρο, στην επιφάνεια υποδοχής σε μορφή συστοιχιών, η οποία θερμαίνεται στους 200-300 °C προς σχηματισμό ZnO. Η συγκέντρωση του διαλύματος μεταφοράς, παίζει σημαντικό ρόλο στην επιτυχή εγγραφή της συστοιχίας. Ακολουθεί η ανάπτυξη των νανοράβδων, χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα διένυδρου οξεικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Παρασκευάστηκαν συστοιχίες γραμμών με διαφορετική περιοδικότητα, της οποίας τα όρια μεταξύ των γραμμών είναι εμφανή, για αποστάσεις έως 5 μm.

Η χρήση του οξεικού ψευδαργύρου για το σχηματισμό ZnO, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας διάσπασης, είναι απαγορευτική για κάποια υποστρώματα. Εναλλακτικά, ο H.W. Kang [73] και λοιποί, χρησιμοποιούν νανοσωματίδια ZnO διαστάσεων 3-4 nm ως πρόδρομο υλικό, το οποίο εναποτίθεται με επαφή σε στερεά (Si, SiO₂, Au) και εύκαμπτα υπόστρωμα (τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου-PET, πολυαμιδίου-PI). Η γεωμετρία και οι διαστάσεις των νανοράβδων ZnO που παράγονται στη συνέχεια, ελέγχεται ρυθμίζοντας τις παραμέτρους μηχανικής επαφής (πίεση και χρόνος επαφής των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα εναπόθεσης) και το χρόνο αντίδρασης στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης. Από τις παραγόμενες δομές, εκείνες με ακτινική ανάπτυξη παρουσιάζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά ως προς τις ιδιότητες εκπομπής πεδίου και χρησιμοποιήθηκαν ως FET.

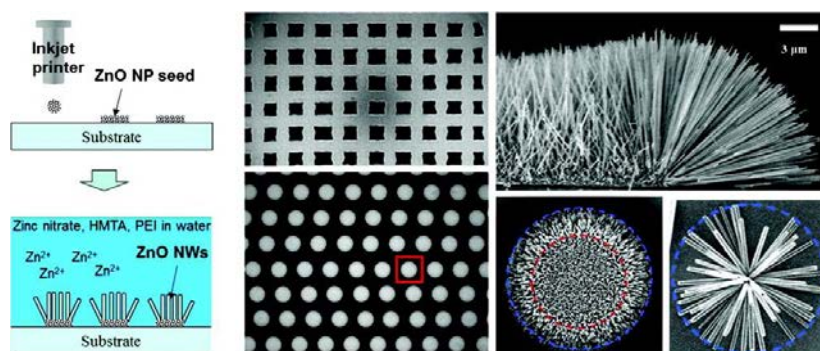
Μια εναλλακτική διαδικασία που έχει προταθεί [74,75], περιλαμβάνει την ανάπτυξη επίστρωσης ZnO στο υπόστρωμα μελέτης και την εγγραφή σε αυτό συστοιχίας από υλικό SAM. Η ανάπτυξη των νανοράβδων κατά την εμβάπτιση στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης προχωράει στις περιοχές χωρίς SAM, το οποίο απομακρύνεται στο τέλος της διαδικασίας με χρήση κατάλληλου διαλύτη.

Με αυτόν τον τρόπο, το 2009 η ομάδα J.-H. Lee και λοιποί [76] εναποθέτουν διαφορετικές συστοιχίες από νανοράβδους ZnO, σε υπόστρωμα Si/ZnO, μέσω αποτύπωσης

με επαφή του υλικού OTS (Octadecyl-Trichloro-Silane) σε μορφή συστοιχιών και ανάπτυξης σε διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ και HMT. Οι παραγόμενες δομές αποτελούνται από καλά ευθυγραμμισμένες νανοράβδους ZnO , με επαναλήψιμη συμπεριφορά ως προς τα χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου.

V. Ψεκασμός μελάνης

Ο ψεκασμός μελάνης (ink-jet) αποτελεί μέθοδο απόθεσης κηλίδων υγρών δειγμάτων, σε διάφορες επιφάνειες υποστρωμάτων. Βασικό στοιχείο μιας τέτοιας διάταξης ψεκασμού, αποτελεί πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος, ο οποίος τοποθετείται πίσω από δοχείο που περιέχει το υπό μεταφορά υλικό. Κατά την ενεργοποίηση του κάμπτεται, ωθώντας μέσω ακροφυσίων, σταγονίδια μορίων από το υπό μεταφορά υλικό στην επιφάνεια υποδοχής.



Εικόνα 1.2.8: Συστοιχίες από νανοράβδους ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), με συνδυασμό της τεχνικής απόθεσης με ψεκασμό μελάνης και υδροχημική ανάπτυξη [78].

Πρόσφατα [77] χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη συστοιχιών από οξεικό ψευδάργυρο, σε υπόστρωμα γυαλιού (SiO_2), το οποίο λειτουργεί ως πρόδρομο στρώμα για τη χημική ανάπτυξη νανοράβδων ZnO . Διαφορετικής μορφής συστοιχίες όπως γραμμές, ορθογώνια, εγγράφηκαν σε αποστάσεις 50-100 μm , με μοναδιαίες συστοιχίες διαστάσεων 100 μm . Η διάμετρος των παραγόμενων νανοράβδων (100 nm-1 μm), εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος του οξεικού ψευδαργύρου, ενώ το ύψος από τη συγκέντρωση του διαλύματος ανάπτυξης και το χρόνο εμφάνισης.

Η ομάδα S.H. Ko και λοιποί, ανέπτυξε τη μέθοδο αυτή σε επίπεδο ψηφιακής τεχνικής για την εγγραφή νανοσωματιδίων ZnO σε υπόστρωμα πολυϊμίδιου και τη διαδοχική ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ και HMTA [78]. Οι διαστάσεις των σωματιδίων καθορίζουν την κατευθυντικότητα των νανοράβδων ZnO στο υπόστρωμα, με διάμετρο 100-150 nm και μήκος 10-12 μm το οποίο είναι δυνατό να πολλαπλασιαστεί έως και πέντε φορές με την επανάληψη της χημικής διαδικασίας.

Πίνακας 1.2.1: Εναπόθεση μονοδιάστατων δομών ZnO σε μορφή συστοιχιών.

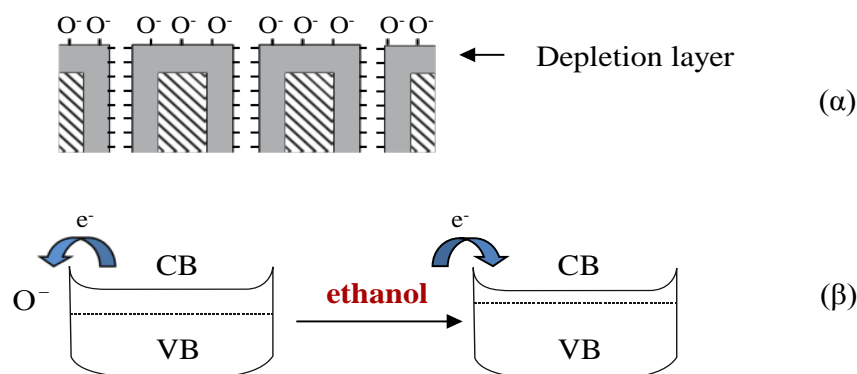
Πρόδρομη επίστρωση			Διάλυμα χημικής ανάπτυξης			Συστοιχεία νανοράβδων ZnO			Έτος	Αναφορά
Μέθοδος χάραξης	Υλικό	Υπόστρωμα	Συστατικά	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μοναδιαία συστοιχεία	Διάμετρος (nm)	Ύψος (μm)		
φωτολιθογραφία		Si/SiO ₂	Zn(C ₂ O ₂ H ₃) ₂ ·2H ₂ O	0.5	75				2012	57
φωτολιθογραφία	ZnO	Si, Kapton, polyester	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	12	80		200	4	2008	79
φωτολιθογραφία	ZnO nanocrystals	Si	Zn(NO ₃) ₂ /HMT	3	95			2	2007	53
φωτολιθογραφία	-	polycarbonate PET filaments	Zn(NO ₃) ₂ /HMT		95	10 μm blocks, 4 μm grids			2007	55
φωτολιθογραφία	Zn	Si	Zn(NO ₃) ₂ /HN ₃	6	90				2005	52
φωτολιθογραφία	-	GaN	Zn(NO ₃) ₂ /DETA	6	90	periodic array single nanorod lines, square	200	2.5		54
microconduct printing	ZnO nanoparticles	Si/SiO ₂ , PET, PI	Zn(C ₂ O ₂ H ₃) ₂ ·2H ₂ O/NaOH	2	60	lines, square	100-200	2-12	2011	73
microconduct printing	OTS (SAM)/ZnO	Si/SiO ₂	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	10 min - 3 h	95	lines, square, dots	60-80	0.25-0.4	2011	80
microconduct printing	OTS (SAM)	Si/ZnO	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	1-5	70-90	lines, dots	110		2009	76
microconduct printing	Zn(C ₂ O ₂ H ₃) ₂ ·2H ₂ O	glass, plastics, Si	Zn(C ₂ O ₂ H ₃) ₂ ·2H ₂ O	5-8	85- 90	lines, square	50-100	0.1-0.2	2007	72
microconduct printing	HSC ₁₀ H ₂₀ COOH (SAM)	Si/Ag	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	2-6	50- 60	rings, strips, rectangular pixel periodic pattern			2005	74
laser interference lithography	ZnO	PET	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	3	90	periodic pattern	50	2	2012	69
laser interference lithography	-	ZnO, GaN	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	24	<100	periodic pattern single nanorod	600	5	2010	68
laser interference lithography	ZnO	Si	Zn(NO ₃) ₂ /Na citrate/ HN ₄ OH	1.5	90	periodic pattern single nanorod	150	0.5	2010	81

laser interference lithography	-	GaN	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	24	85	periodic pattern	600		2010	82
laser induced forward transfer	Zn	Si	Zn(NO ₃) ₂ /NH ₃		90	single nanorod	100	1	2007	70
						various				83
ink jet printing	ZnO nanoparticles	plastic	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	2.5	92	dot	100-150	10-12	2011	78
ink jet printing	Zn(C ₂ O ₂ H ₃) ₂ ·2H ₂ O	Al ₂ O ₃	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA		95				2010	84
ink jet printing	Zn(C ₂ O ₂ H ₃) ₂ ·2H ₂ O	Si/FTO	Zn(C ₂ O ₂ H ₃) ₂ ·2H ₂ O/HMTA	20	95	dot	100-600	10	2009	77
e-beam lithography	ZnO	Si	Zn(NO ₃) ₂ /NH ₃	1-1.5	80	array	100	1	2012	85
e-beam lithography	-	ZnO	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	5	90		800	8	2011	85
e-beam lithography	ZnO	c-Al ₂ O ₃ (0001) Si(100) Si(111) Pt/c-Al ₂ O ₃ (0001) glass	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	3	85	periodic pattern	110-150	2	2011	87
e-beam lithography	-		Zn(NO ₃) ₂ /HMTA		90	single nanorod				
e-beam lithography	-	single crystal ZnO		2.5	<100	2 μm strips	60	0.75	2010	62
e-beam lithography	-	ZnO	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	1-3.5		Horizontal nanowire arrays	200-400	7.5	2009	65
e-beam lithography	ZnO thin film	Si, GaN			70-90		100-70	0.5-3.5	2009	63
e-beam lithography							300		2008	61
e-beam lithography	ZnO	FTO/glass	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	4-6	90	Array of nanoflowers	100-120	3-4	2008	88
e-beam lithography	Au	polyimide	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	1-7	70	1-9 μm circular	50-150	1.4	2007	64
e-beam lithography	ZnO	Si	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA	6	70-90		50	1-1.5	2007	89
e-beam lithography	ZnO thin film	Si	Zn(NO ₃) ₂ /HMTA		80-100		250	3	2006	60

1.3 ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΕΣ ΔΟΜΕΣ ZnO ΩΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΕΡΙΩΝ

Η αρχή λειτουργίας των χημικών αισθητήρων ημιαγωγικών οξειδίων, στηρίζεται στην μεταβολή των ηλεκτρικών, οπτικών, θερμοδυναμικών, μηχανικών ιδιοτήτων, κατά την απορρόφηση αερίων συστατικών στην επιφάνεια τους. Οι αντίστοιχοι αισθητήρες, ανάλογα με την ιδιότητα που αξιοποιούν ως κριτήριο αίσθησης, διαχωρίζονται σε ηλεκτροχημικούς, οπτικούς, θερμικούς (pellistors) και βαρυμετρικούς (επιφανειακών ακουστικών κυμάτων-SAW). Οι ηλεκτροχημικοί διακρίνονται σε αισθητήρες τύπου αντίστασης, τύπου χωρητικότητας και αισθητήρες τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor-FET).

Οι τύπου αντίστασης, αποτελούν την πιο κοινή κατηγορία αισθητήρων. Η παράμετρος μέτρησης που χρησιμοποιούν, για την ποσοτικοποίηση των αλλαγών στο περιβάλλον ανίχνευσης, είναι η αγωγιμότητα του υλικού. Μια τυπική διάταξη αισθητήρα αυτού του τύπου, περιλαμβάνει ηλεκτρικό κύκλωμα από αντιστάτη που φέρει το υλικό αίσθησης, πηγή τάσης και κατάλληλα ηλεκτρόδια για την μεταξύ τους σύνδεση. Ταυτόχρονα, υπάρχει η δυνατότητα θέρμανσης του ευαίσθητου υλικού, για την αύξηση της ευαισθησίας ανίχνευσης, μέσω ανεξάρτητου θερμαντικού στοιχείου.



Εικόνα 1.3: Μηχανισμός αίσθησης: (α) στρώμα απογύμνωσης (β) μεταφορά ηλεκτρονίων από αναγωγικό αέριο (π.χ. αιθανόλη) σε ημιαγωγικό υλικό.

Οι μεταβολές στην αντίσταση, είναι αποτέλεσμα των οξειδωαναγωγικών αντιδράσεων (ionosorption model) που συμβαίνουν μεταξύ του υλικού αίσθησης και του υπό ανίχνευση αερίου και, εξαρτώνται από τον τύπο αγωγιμότητας του αισθητήριου στοιχείου (n ή p) και το είδος του αερίου ανίχνευσης (οξειδωτικό ή αναγωγικό) [90]. Συγκεκριμένα, όταν ημιαγωγικό υλικό τύπου n εκτίθεται στον αέρα, στην επιφάνεια του προσροφάται μοριακό οξυγόνο, το οποίο έλκει ηλεκτρόνια από το υλικό προς σχηματισμό ιόντων O_2^- , O_2^{2-} ή O^- , ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στρώματος απογύμνωσης (depletion layer) στην επιφάνεια του (εικόνα 1.3α), από το οποίο καθορίζεται η πυκνότητα και η κινητικότητα των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό [91,92]. Κατά την έκθεση σε αναγωγικό αέριο, όπως η αιθανόλη, το CO κ.α., τα μόρια του αντιδρούν με τα ιόντα οξυγόνου και τα δεσμευμένα

ηλεκτρόνια ελευθερώνονται προς το υλικό, με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας (άρα μείωση της αντίστασης) του (εικόνα 1.3β).

Κατά την αντίδραση με οξειδωτικό αέριο (NO_2) συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το υλικό στο αέριο, με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης. Εάν το ημιαγωγίμο υλικό είναι τύπου p, στο οποίο οι φορείς ηλεκτρικού φορτίου είναι οι οπές, οι παραπάνω αντιδράσεις εξελίσσονται αντίστροφα.

Οι οπτικοί αισθητήρες χρησιμοποιούν τις μεταβολές στις οπτικές ιδιότητες του υλικού, όπως απορρόφηση, ανακλαστικότητα, φωταύγεια, πόλωση, σκέδαση Raman κ.α., λόγω της παρουσίας αερίου, ως κριτήριο αίσθησης. Στην ίδια κατηγορία ανήκουν και αισθητήρες κυματοδηγών, όπως οπτικές ίνες, όπου αξιοποιείται η μεταβολή του δείκτη διάθλασης του υλικού της επιφάνειας, για την ανίχνευση αερίων που δεσμεύονται σε αυτή. Οι αισθητήρες αυτοί λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου και ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την καταγραφή δεδομένων, περιλαμβάνει το υλικό αίσθησης, πηγή διέγερσης και ανιχνευτικό σύστημα. Ο μηχανισμός που περιγράφει την αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων ημιαγωγού παρουσία αερίων αναλύεται στην ενότητα 3.2.1.

Η δυναμική της λειτουργίας ενός αισθητήρα χαρακτηρίζεται από παραμέτρους όπως η ευαισθησία, ο χρόνος απόκρισης και αποκατάστασης (response and recovery time), το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection-LOD), αντιστρεψιμότητα (reversibility), επιλεκτικότητα (selectivity), η θερμοκρασία λειτουργίας, η σταθερότητα και η επιλεκτικότητα σε διαφορετικά αέρια.

Για τους αισθητήρες τύπου αντίστασης, ως ευαισθησία, ορίζεται ο λόγος της αντίστασης του υλικού αίσθησης σε περιβάλλον αέρα, προς την αντίσταση στο περιβάλλον του αερίου ανίχνευσης (Sensitivity, S):

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad 1.1$$

αν το ευαίσθητο υλικό είναι ημιαγωγός τύπου n και ως R_{gas}/R_{air} στην περίπτωση ημιαγωγού τύπου p. Αρκετά συχνά εμφανίζεται υπό τη μορφή εκατοστιαίας μεταβολής της αντίστασης, παρουσία αερίου:

$$\%S = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100\% \quad 1.2$$

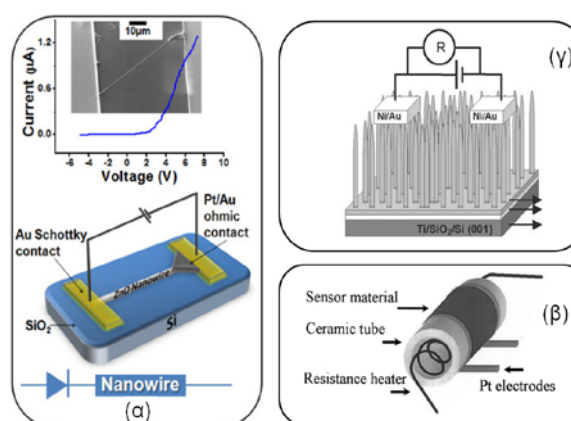
Αντίστοιχα ορίζεται και η ευαισθησία των οπτικών αισθητήρων, όπου η αντίσταση R στις προηγούμενες σχέσεις, αντικαθίσταται από το μετρούμενο μέγεθος (απορρόφηση, φωταύγεια κλπ).

Ο χρόνος απόκρισης (response time- t_r) προσδιορίζεται από το χρόνο που απαιτείται, ώστε η τιμή του μετρούμενου μεγέθους να αποκτήσει το 90% της τιμής ισορροπίας και ο χρόνος αποκατάστασης (recovery time- t_f) είναι το απαιτούμενο χρονικό διάστημα, ώστε το μετρούμενο μέγεθος να αποκτήσει το 10% της τιμής που αντιστοιχεί στον αέρα.

Το όριο ανίχνευσης είναι η χαμηλότερη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση, ενώ η αντιστρεψιμότητα σχετίζεται με την εξάρτηση της απόκρισης του αισθητήρα από προηγούμενη έκθεσή του. Τέλος, ως επιλεκτικότητα ορίζεται η ικανότητα του αισθητήρα να ανταποκρίνεται σε μια μόνο ένωση, υπό την παρουσία και άλλων χημικών ενώσεων που υπάρχουν στο περιβάλλον.

1.3.1 Αισθητήρες τύπου αντίστασης με βάση μονοδιάστατες δομές ZnO

Για την αξιοποίηση των μονοδιάστατων δομών του ZnO στη τεχνολογία των ηλεκτροχημικών αισθητήρων, διαφορετικές γεωμετρίες, ως προς την ενσωμάτωση του υλικού στο κύκλωμα του αισθητήρα, έχουν υιοθετηθεί. Για παράδειγμα, αγωγίμα επίπεδα υποστρώματα ή τοιχώματα σωλήνων, με κατακόρυφα ή άτακτα ανεπτυγμένες νανοδομές αντίστοιχα, συνθέτουν τον αντιστάτη για τη μέτρηση της αντίστασης παρουσία αερίων, ενώ η χρήση απομονωμένου νανοστοιχείου (μονήρης νανοσύρμα ή νανοράβδος), έχει επίσης εξεταστεί. Οι εν λόγω τύποι αντιστατών των ηλεκτροχημικών αισθητήρων παρουσιάζονται στην εικόνα 1.3.1.



Εικόνα 1.3.1: Διαφορετικής γεωμετρίας αισθητήρια στοιχεία ZnO για την ανάπτυξη αισθητήρων τύπου αντίστασης: (α) μονήρης νανοράβδος (β) σωλήνας-tube και (γ) πλακέτα.

Εκτός της δημιουργίας ηλεκτρικών επαφών με τα ηλεκτρόδια της μετρητικής διάταξης πάνω στο ευαίσθητο υλικό, η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου αισθητήρα συχνά πραγματοποιείται με απευθείας εναπόθεση του ευαίσθητου υλικού, σε ενδοπλεκόμενα ηλεκτρόδια μετάλλου (interdigitated electrodes) που έχουν αναπτυχθεί σε αδρανές υπόστρωμα (εικόνα 1.3.2). Η μέθοδος αυτή, επιτρέπει την αύξηση της επιφάνειας επαφής των νανοδομών με τα ηλεκτρόδια και αναπτύχθηκε με την εξάπλωση της μικρομηχανικής, καθιστώντας εφικτή την παρασκευή ηλεκτροδίων σε μια πληθώρα γεωμετρικών σχεδίων και μεγεθών.

Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες από νανοδομές ZnO έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση πτητικών ενώσεων, όπως βενζόλιο [93] και τολουόλιο [94] σε πολύ χαμηλές

συγκεντρώσεις (0.01 και 1 ppm αντίστοιχα) καθώς και για την ανίχνευση βιολογικών ενώσεων όπως DNA [95], γλυκόζη [96], χοληστερόλη [97]. Μονήρεις νανοράβδοι, δομές με τρία ή τέσσερα άκρα έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία για την ανίχνευση αερίων όπως H_2 [98] και CO [99].

Περισσότερα στοιχεία για την ανίχνευση αερίων χημικών ενώσεων, χρησιμοποιώντας νανοδομές ZnO είναι δυνατό να ανακληθούν από τα πολύ πρόσφατα άρθρα ανασκόπησης που παρατίθενται στον κατάλογο βιβλιογραφικών αναφορών του παρόντος κεφαλαίου [100-105]. Ακολουθεί, η παρουσίαση των μεγαλύτερων επιτευγμάτων της έρευνας σχετικά με την εφαρμογή νανοδομών ZnO στην ανίχνευση ατμών αιθανόλης, αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής.

I. Αισθητήρες τύπου αντίστασης με βάση μονοδιάστατες δομές ZnO για την ανίχνευση αιθανόλης

Η έρευνα για τη δυνατότητα ανίχνευσης ατμών αιθανόλης, από νανοδομές ZnO [104] είναι εκτενής και εντατική. Πλήθος μελετών στρέφεται στην ανάπτυξη ποικίλων νανοδομών ZnO, με στόχο τη διερεύνηση των παραμέτρων που επιτρέπουν τη μείωση του ορίου ανίχνευσης και της θερμοκρασίας λειτουργίας των παραγόμενων αισθητήρων. Από τις έρευνες αυτές, το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι το είδος (νανοσύρματα, νανοράβδοι, νανοσωλήνες, δομές με ιεραρχία), η μορφολογία και το μέγεθος των νανοδομών, είναι οι παράγοντες που καθορίζουν τα χαρακτηριστικά απόδοσης των αισθητήρων αιθανόλης.

Στον πίνακα 1.3.1 παρουσιάζονται συνοπτικά, τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροχημικών αισθητήρων που έχουν αναπτυχθεί, κατά την τελευταία κυρίως πενταετία, για την ανίχνευση αιθανόλης, χρησιμοποιώντας ως στοιχεία αίσθησης διαφόρων τύπων νανοδομές ZnO.

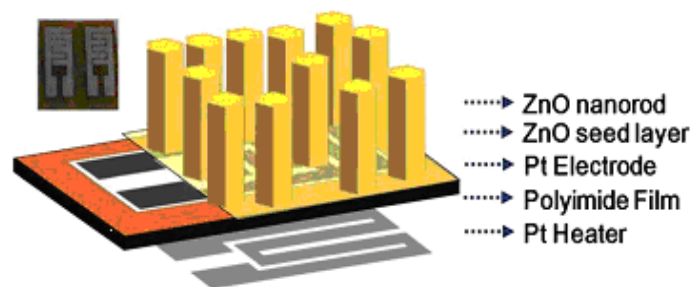
Οι δομές με ιεραρχία, φαίνεται να παρέχουν υψηλή ανιχνευτική δυνατότητα. Ο J. Liu και λοιποί [106], το 2009 παρασκεύασαν μέσω υδροχημικής μεθόδου (οξεικό ψευδάργυρο και NaOH) ιεραρχημένες δομές ZnO (Hierarchical structured ZnO), των οποίων η μορφολογία μεταβάλλεται με την θερμοκρασία ανάπτυξης. Οι εν λόγω δομές, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμών αιθανόλης με συγκέντρωση που κυμαίνεται από 50 έως 300 ppm, επέδειξαν μεγάλη ευαισθησία, ταχεία απόκριση και αποκατάσταση, καθώς και σταθερότητα σε παρατεταμένη συνεχή λειτουργία. Σε σχέση με τις ομαλότερης επιφάνειας νανοράβδους, οι ιεραρχημένες δομές παρέχουν μεγαλύτερη ευαισθησία ανίχνευσης, η οποία αποδίδεται στο μεγαλύτερο πλήθος κέντρων προσρόφησης μορίων αιθανόλης που διαθέτουν, λόγω της ιδιόμορφης επιφάνειάς τους.

Όμοια, ο J. Huang [107] και οι συνεργάτες του συνέθεσαν ιεραρχημένες δομές ZnO από πορώδη νανοφύλλα, τα οποία εναποτίθενται σε μορφή επίστρωσης στα εξωτερικά τοιχώματα σωλήνα από αλουμίνια, για την καταγραφή μετρήσεων αντίστασης παρουσία ατμών αιθανόλης. Ο παραγόμενος αισθητήρας παρουσιάζει εξαιρετική ευαισθησία ($S = 24.3$) στην

ανίχνευση 100 ppm αιθανόλης, στους 320 °C. Το έντονο πορώδες της επιφάνειας των νανοφύλλων, είναι το χαρακτηριστικό στο οποίο αποδίδεται η αυξημένη ευαισθησία τους, σε σχέση με νανοράβδους που ελέγχονται σε ταυτόσημες συνθήκες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας.

Το 2010, ο B. Geng και λοιποί [108], ανέπτυξαν αισθητήρα από εξαγωνικά νανοφύλλα ZnO πολυστρωματικής αρχιτεκτονικής, με πάχος που ρυθμίζεται από την αναλογία των συστατικών του διαλύματος ανάπτυξης ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ σε πολύ σουλφονικό στυρόλιο (poly sodium 4-styrenesulfonate-PSS). Ο αισθητήρας λειτουργεί σε θερμοκρασία 150 °C και έχει πολύ μικρό χρόνο απόκρισης και αποκατάστασης, 4 και 6 s αντίστοιχα, κατά την λειτουργία σε περιβάλλον αιθανόλης με συγκέντρωση 50 ppm.

Οι νανοσωλήνες του ZnO, έχουν επίσης αποδειχθεί ιδιαίτερα σημαντικές δομές, για την ανάπτυξη αισθητήρων αερίων. Το 2008, ο Y. Chen [109] και οι συνεργάτες του ανακοίνωσαν την ανάπτυξη δεσμίδων από νανοσωλήνες, σε μορφή άνθους, χρησιμοποιώντας διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ και NaOH. Οι αναπτυσσόμενοι νανοσωλήνες έχουν ύψος ~ 2 μm και διάμετρο 250 nm και, λειτουργώντας σε θερμοκρασία 300 °C, παρουσιάζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά αίσθησης (ευαισθησία 2.6, χρόνος απόκρισης $t_r = 3$ s και αποκατάστασης $t_f = 30$ s) στην ανίχνευση ατμών αιθανόλης στον αέρα, σε συγκέντρωση από 1 έως 500 ppm.

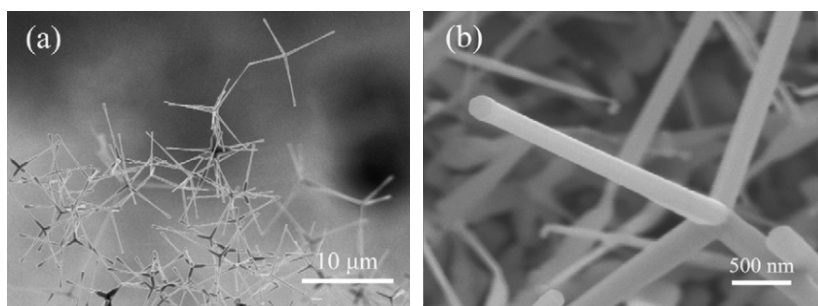


Εικόνα 1.3.2: Σχεδιάγραμμα κυκλώματος αισθητήρα από ZnO νανοράβδους, με ηλεκτρόδια από Pt [112].

Την ίδια χρονιά, ο T.J. Hsueh [110] και οι συνεργάτες του διερεύνησαν τις ιδιότητες ανίχνευσης αιθανόλης, από νανοσωλήνες ZnO που έχουν εναποτεθεί μέσω εξάχνωσης σε πλακίδιο Au/Al₂O₃/Au/RuO₂. Οι αναπτυσσόμενες δομές έχουν έντονα πορώδη επιφάνεια και παρουσιάζουν αύξηση της ευαισθησίας με τη συγκέντρωση αιθανόλης και τη θερμοκρασία. Σε συγκέντρωση 100 ppm, η ευαισθησία των νανοσωλήνων μεταβάλλεται από 34 σε 87%, όταν η θερμοκρασία λειτουργίας αυξάνεται από 90 σε 230 °C.

Η ομάδα J. Yi και λοιποί [111] παρουσίασε την ανάπτυξη εύκαμπτου ηλεκτροχημικού αισθητήρα από κάθετα προσανατολισμένες νανοράβδους ZnO, ύψους 1.5 μm και διαμέτρου 100-250 nm. Ο πρωτότυπος αυτός αισθητήρας έχει ηλεκτρόδια από φύλλο χρωμίου (Cr) και γραφένιου και παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία ($S = 9$) στην ανίχνευση 10 ppm αιθανόλης, κατά τη λειτουργία σε θερμοκρασία 300 °C.

Μικροδομημένη συστοιχία νανοράβδων ZnO έχει αναπτυχθεί σε εύκαμπτο υπόστρωμα πολυϊμιδίου (εικόνα 1.3.2), που φέρει ηλεκτρόδια από πλατίνα (Pt), χρησιμοποιώντας διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ και HMT, από την ομάδα του H. Ahn και των συνεργατών του [112]. Ο παραγόμενος αισθητήρας λειτουργεί σε θερμοκρασία 300-125 °C, για ανίχνευση αιθανόλης σε συγκέντρωση 10-100 ppm. Η ευαισθησία σε συγκέντρωση 100 ppm και θερμοκρασία 300 °C είναι $S = 3.11$ με χρόνο απόκρισης και αποκατάστασης 3.95 και 5.3 min αντίστοιχα.



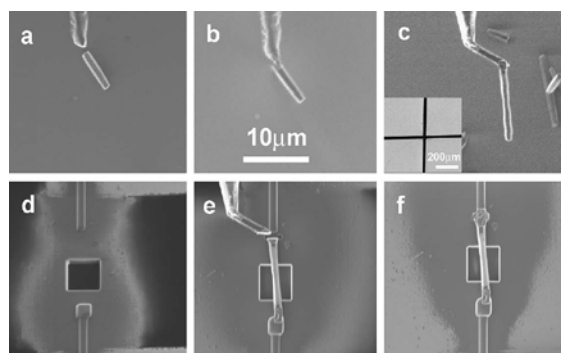
Εικόνα 1.3.3: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με (α) χαμηλή και (β) υψηλή μεγέθυνση δομών ZnO:Ti από τετραπλές νανοράβδους (nanotetrapods) που χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση αιθανόλης [114].

Για την βελτίωση των χαρακτηριστικών λειτουργίας των αισθητήρων αιθανόλης από νανοδομές ZnO, εκτός από τον έλεγχο της μορφολογίας, μέσω παραμέτρων που αφορούν στη μέθοδο ανάπτυξης, έχει επίσης μελετηθεί η συμπεριφορά νανοδομών ZnO με προσμίξεις μετάλλων όπως Au [113], Ti [114], Co [115], Al [116,117] σε περιβάλλον αιθανόλης. Σε όλες τις περιπτώσεις, καταγράφονται βελτιωμένες ιδιότητες αίσθησης για τους αισθητήρες με το υλικό πρόσμιξης.

Για παράδειγμα ο K.B. Zheng και η λοιπή ομάδα [114] παρατήρησαν ότι, νανοδομές ZnO (σύστημα 4 νανοράβδων-nanotetrapods) με πρόσμιξη Ti, που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο CVD, κατά την έκθεση σε 100 ppm αιθανόλης, στους 260 °C, έχουν χρόνο επαναφοράς 3.1 min, ενώ η αντίστοιχη τιμή για τις δομές χωρίς την πρόσμιξη είναι 10.1 min. Η ευαισθησία των δομών με την πρόσμιξη είναι επίσης πολύ μεγαλύτερη ($S = 11.5$ και 2.8 αντίστοιχα). Την ίδια χρονιά (2010), ο W. Wang και λοιποί [118], ανέπτυξε μέσω της τεχνικής electrospinning, νανοίνες ZnO με πρόσμιξη Cr_2O_3 σε περιεκτικότητα 4.5% w/w. Ο αισθητήρας που αναπτύσσεται με βάση αυτές τις νανοίνες, διαθέτει μεγάλη ευαισθησία ($S = 3.6$) σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης (1 ppm), εξαιρετική απόκριση ($t_r = 1$ s και $t_f = 5$ s) και σταθερότητα λειτουργίας σε χρονικό διάστημα 30 ημερών. Η υψηλή ευαισθησία του αισθητήρα, συνδέεται με τις ατέλειες ή τα κενά που δημιουργούνται από τα άτομα της πρόσμιξης στον κρύσταλλο του ZnO, επιτρέποντας την αύξηση των κέντρων για απορρόφηση αιθανόλης.

Πολύ πρόσφατα, χρησιμοποιώντας διάλυμα νιτρικού ψευδάργυρου, ένυδρου θεικού ψευδάργυρου και HMTA σε χαμηλή θερμοκρασία (90 °C), παρασκεύασαν νανοράβδοι ZnO με πρόσμιξη Co σε διαφορετικά επίπεδα περιεκτικότητας (0.74-1.85 at%) [119]. Οι

αισθητήρες που αναπτύχθηκαν από τις δομές αυτές, κατά την έκθεση σε περιβάλλον με διαφορετική συγκέντρωση ατμών αιθανόλης (1.5-50 ppm) και θερμοκρασία 350 °C, παρουσίασαν βελτιωμένα χαρακτηριστικά αίσθησης, ειδικότερα για τις δομές με το υψηλότερο ποσοστό πρόσμιξης. Κατά την ανίχνευση 50 ppm αιθανόλης, η ευαισθησία αυξάνει κατά παράγοντα 1.2 και 1.8, όταν χρησιμοποιούνται Co:ZnO νανοδομές με περιεκτικότητα 0.76 και 1.86% σε Co, αντίστοιχα.



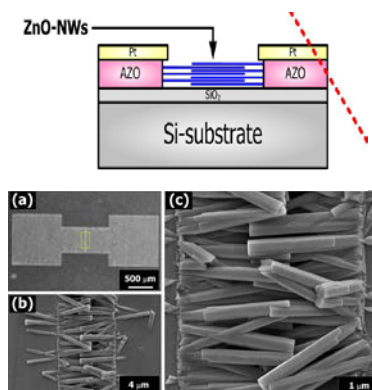
Εικόνα 1.3.4: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (FIB-SEM) που απεικονίζουν τα βήματα τοποθέτησης μονήρους νανοράβδου ZnO, σε κύκλωμα αισθητήρα αιθανόλης. Η οπή στο υπόστρωμα γυαλιού, χρησιμεύει στην δέσμευση ατμών αιθανόλης στην περιοχή του ευαίσθητου στοιχείου [98].

Τόσο από τις παραπάνω μελέτες, όσο και από τα στοιχεία του πίνακα 1.3.1 είναι φανερό ότι για την αποδοτική λειτουργία των αισθητήρων αερίων που βασίζονται στη μέτρηση μεταβολών της αντίστασης του υλικού αίσθησης, απαιτείται λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία. Παρόλα αυτά, στην υπάρχουσα βιβλιογραφία, αναφέρονται και ελάχιστες ερευνητικές δραστηριότητες πειραμάτων αίσθησης σε θερμοκρασία δωματίου.

Εντυπωσιακή είναι η πρόσφατη (2008) προσπάθεια της ομάδας O. Lupan και λοιποί [98] η οποία ανέπτυξε τεχνική (Focused Ion Beam-SEM, FIB-SEM) για την επί τόπου (in-situ) τοποθέτηση και σύνδεση μονήρους νανοράβδου ZnO (εικόνα 1.3.4) σε κύκλωμα αισθητήρα για την ανίχνευση υδρογόνου και άλλων αερίων, συμπεριλαμβανομένης και της αιθανόλης. Ο αισθητήρας λειτουργεί σε θερμοκρασία δωματίου και έχει ευαισθησία μικρότερη από 0.1% σε περιβάλλον με συγκέντρωση 200 ppm.

Πολύ πρόσφατα ανακοινώθηκε από τον F.S. Tsai [119] και την ομάδα του, η λειτουργία ηλεκτροχημικού αισθητήρα τύπου αντίστασης, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το αισθητήριο στοιχείο είναι οριζόντια διευθετημένοι νανοράβδοι ZnO, οι οποίες έχουν συντεθεί (σε διάλυμα $Zn(NO_3)_2$ και HTMA) στην περιοχή μεταξύ δύο ηλεκτροδίων από AZO/Pt σε υπόστρωμα Si/SiO₂ (εικόνα 1.3.5). Ο αισθητήρας είναι ενεργός για μεγάλη κλίμακα συγκεντρώσεων αιθανόλης (100 έως 4000 ppm) και σε περιβάλλον 4000 ppm παρουσιάζει ευαισθησία $S = 2.5$, με χρόνο απόκρισης και αποκατάστασης 37 και 35 s αντίστοιχα. Οι καλές επιδόσεις του αισθητήρα, συνδέονται με την οριζόντια κατεύθυνση του αισθητήριου στοιχείου, η οποία συμπίπτει με τη διεύθυνση ροής του ηλεκτρικού ρεύματος,

επιτρέποντας την αξιοποίηση των ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε ολόκληρη την έκταση της νανοράβδου. Φαινόμενα αυτοθέρμανσης του αισθητηρίου κατά τη διάρκεια της μέτρησης, ενδέχεται επίσης να ενισχύουν την αύξηση της αγωγιμότητας του.



Εικόνα 1.3.5: Σχηματική αναπαράσταση και είδωλα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αισθητήρα αιθανόλης που αποτελείται από οριζόντια διευθετημένες νανοράβδους ZnO και λειτουργεί σε θερμοκρασία δωματίου [119].

II. Οπτικοί αισθητήρες με βάση μονοδιάστατες δομές ZnO για την ανίχνευση αιθανόλης

Σε αντίθεση με την εκτενή βιβλιογραφία σχετικά με την ανάπτυξη αισθητήρων που χρησιμοποιούν τις αλλαγές στην αγωγιμότητα του ZnO παρουσία αερίων, η προσπάθεια για αξιοποίηση των επαγόμενων αλλαγών στις οπτικές ιδιότητες του ZnO, αλλά και των ημιαγώγιμων υλικών γενικότερα, είναι περιορισμένη. Για πρώτη φορά το 2005, ο G. Faglia και οι συνεργάτες του [145] παρατήρησαν ότι η ένταση της φωταύγειας από οπτικά αντλούμενα νανοσύρματα SnO_2 και ZnO μειώνεται αισθητά παρουσία διοξειδίου του αζώτου (NO_2), ενώ μένει ανεπηρέαστη από την παρουσία υγρασίας και άλλων αερίων (CO , NH_3). Το όριο ανίχνευσης για το NO_2 είναι 1 ppm και ο χρόνος απόκρισης 40 s [145,146]. Το φαινόμενο μελετάται περαιτέρω από μια δεύτερη ομάδα, η οποία ανακοινώνει την εξάρτηση της ευαισθησίας ανίχνευσης NO_2 από την μορφολογία των νανοδομών ZnO που χρησιμοποιούνται ως αισθητήρια στοιχεία [147].

Σε μια πρόσφατη δημοσίευση (2009) από την ομάδα Faglia [148], η φωταύγεια στην περιοχή του ορατού από οπτικά αντλούμενα νανοσύρματα ZnO (μέσω He-Cd λέιζερ, $\lambda = 325$ nm ή διοδικό λέιζερ υπεριώδους, $\lambda = 330$ nm) μελετάται για την ανίχνευση ατμών NO_2 , αιθανόλης και υγρασίας στον αέρα. Τα νανοσύρματα έδειξαν μεταβολή 1.5% στην ένταση φωταύγειας παρουσία 1000 ppm αιθανόλης, ενώ ο χρόνος απόκρισης είναι αρκετά μεγάλος, 30 min περίπου. Πρόκειται για τη μοναδική ερευνητική αναφορά στην ανίχνευση αιθανόλης, μέσω εκπομπής φωταύγειας. Στον πίνακα 1.3.2 παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων από νανοδομές ZnO, που χρησιμοποιούν τη φωταύγεια για την ανίχνευση διαφορετικών αερίων.

Πίνακας 1.3.1: Ανίχνευση ατμών αιθανόλης μέσω μεταβολής της αγωγιμότητας μονοδιάστατων δομών ZnO.

Νανοδομές ZnO				Αισθητήρας	Ανίχνευση					Έτος	Αναφορά
Μέθοδος παρασκευής	Μορφολογία	Διάμετρος (nm)	Ύψος (μm)		Περιοχή ανίχνευσης (ppm)	Ευσαιθησία (S=Ra/Rg)	Χρόνος απόκρισης (s)	Χρόνος επαναφοράς (s)	Θερμοκρασία (°C)		
Hydrothermal	lateral nanorods	400-500	4.5-5	board	100-4000	1-2.5	37	35	RT	2012	119
Thermal evaporation	porous-shell hollow spheres (PSH)	2-18 μm	-	tube	10-400	3.2-100.9	5-12	12-13	200-400 (opt. 350)	2012	120
Thermal evaporation	hollow microspheres	5-22μm	-	tube	1-200	2-12	-	-	420	2012	121
Hydrothermal	nanoparticles nanosheets nanoflowers	150-250	0.5-1.5	tube	50	30.8, 48.9, 66.9	7, 6, 6	15, 12, 8	200-500 (opt. 400, 350, 350)	2012	122
Hydrothermal	nanorods	90-200	1.7-2.1	tube	1-200	7.5-32.5	60	50	200-340 (optim. 320)	2012	123
Microwave assisted hydrothermal	nanorods	100-150	1-2	board	50-250	1-6.83	-	-	150-400 (opt. 400)	2012	124
Hydrothermal	nanorods	70-380	-	board	500-8000	1-3.2	-	-	100-400	2012	125
Hydrothermal	nanorods	-	-	board	10-200	1.78-3.85	-	-	300	2012	126
Hydrothermal	nanorods	15	50-120 nm	-	5-300	2-14	10	30	400	2011	127
Hydrothermal	Hierarchical nanosheets	-	-	tube	1-200	3.2-36.5	3	15	320	2011	107
Hydrothermal	nanorods	-	-	board	10-50	9-90	-	-	300	2011	111
Hydrothermal	multi-layer nanosheets			tube	50-250	7.5-25	4	6	150	2010	128
Hydrothermal	nanorods		1.5	board	10-100	1.31-3.11	3.95	5.3	125-300	2010	112
Electrospinning	Cr ₂ O ₃ -ZnO nanofibers	80-130	-	tube	1-200	3.6-39	1	5	300	2010	118
Hydrothermal	nanorods nanowires nanobrushes	300, 300	2.4, 10	tube	50	2-23	14, 37, 16	38, 49, 56	150-330 (opt. 270)	2009	129
	nanowires	90-220	-	board	10-600	89-94	16	25	220	2009	130

Electrospinning											
Thermal evaporation	nanomaterial	-	-	tube	3000	200	8	10	290	2009	131
Hydrothermal	brush like hierarchical nanowires	80-100	10	tube	5-50	3-10	<10	<10	265	2009	132
Hydrothermal	hierarchical nanorods	400		flat	50-300	15-30	1	2	200	2009	106
Hydrothermal	nanorods bundles	90		tube	1-100	154.3 (@ 100ppm, 250°C)	12	-	200-350	2009	133
Hydrothermal	nanoparticles nanorods			board	10-750	7, 26	5, 25		150-400 (opt. 400)	2008	134
Hydrothermal	nanoparticles, nanorods	40- 80		tube	50	1.0, 7.3	10	30	330	2008	135
Hydrothermal	nanorods	50	0.5	board	1-100	10-100	-	-	300	2008	136
Thermal evaporation	nanowires tetrapond nanowires	15-25	30-50	board	500	5.3	20	20	300	2008	137
Thermal evaporation	nanotubes	250			100	34-87% *			90-300	2008	110
Hydrothermal	nanotubes	250	1.5-2	-	1-500	2.6-59.3	3	30	300	2008	109
Hydrothermal	ZnO powder	30-40		tube	100	2.5-15	-	-	190- 383	2008	138
Hydrothermal	single nanowire			board	200	<0.1%			RT	2008	98
Hydrothermal	nanorods	15	1.0	tube	1-1000	4.1-100	-	-	300	2007	139
Hydrothermal	nanowires	80	1.0	board	50-1500	20-61% *	-	-	180-300	2007	140
Hydrothermal	nanorods	95		tube	1-1000	3.2 (@ 1ppm, 450°C)	10	10	100-450	2007	141
Hydrothermal	flower like nanorods	15	-	-	10-300	20.5-267.7	-	-	300	2006	142
Thermal evaporation	multi pod nanorods		15-20	tube	1000	40% *	-	-		2005	143
Hydrothermal	flower like nanorods	50-280	1-1.5	board	0.5-1000	1.6-30.1	-	-	300	2005	144

S=R_a/R_g = Resistance at air/ Resistance at gas atmosphere, * (Ra-Rg)/Ra100% , RT= Room Temperature, opt. : optimum

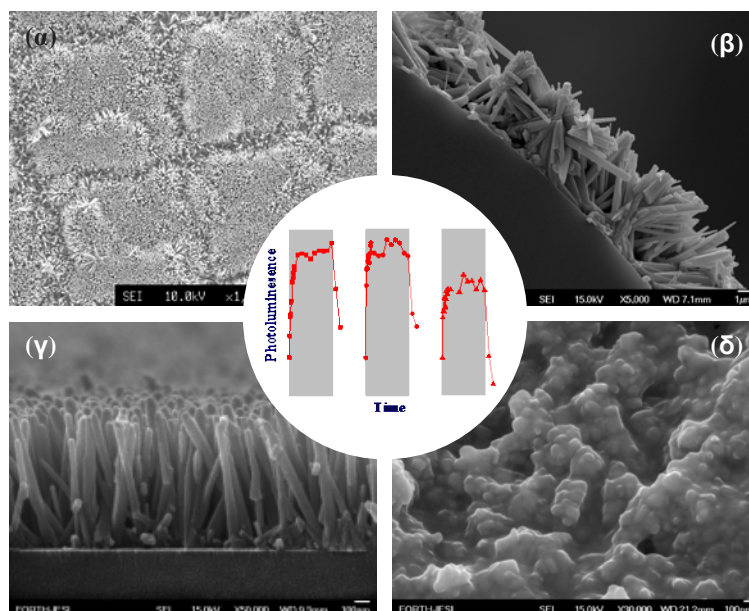
Πίνακας 1.3.2: Ανίχνευση αερίων από νανοδομές ZnO μέσω μετρήσεων εκπομπής φωταύγειας

Μέθοδος παρασκευής	Νανοδομές ZnO			Ανίχνευση						Έτος	Αναφορά
	Μορφολογία	Διάμετρος (nm)	Ύψος (μm)	Αέριο	Περιοχή ανίχνευσης (ppm)	Ευαισθησία (ΔPL/PL _{air} %)	Χρόνος απόκρισης	Χρόνος επαναφοράς	Θερμοκρασία (°C)		
pulsed laser deposition	nanostructured films		-	NO ₂	5-11	0.7-6	-	-	RT	2010	147
evaporation	nanowires	300	-	NO ₂	0.1-2	2.3-8	10 min	8min	RT	2009	148
condensation	nanowires	72-78	-	NO ₂	16	27	30 s	-	RT	2007	151
vapor transport	nanowires	<10	-	NO ₂	12	-	-	-	RT	2007	149
thermal evaporation	nanowires	-	-	NO ₂	5-10	-	-	-	RT-110	2006	146
thermal evaporation	nanowires	-	-	NO ₂	5	-	-	-	RT-227	2006	150
				C ₂ H ₅ OH	1000	1.5	-	-	RT		
				relative humidity	20-70%	2.8-4.6	-	-	RT		

RT= Room Temperature

1.4 ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η σύνθεση και μελέτη νανοδομών ZnO (εικόνα 1.4), με σκοπό την ανάπτυξη οπτικών αισθητήρων αερίων χημικών ενώσεων, οι οποίοι αξιοποιούν τη χαρακτηριστική εκπομπή φωταύγειας του ημιαγωγού στο εγγύς υπεριώδες και έχουν δυνατότητα λειτουργίας σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 1.4: Νανοδομές ZnO αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

Η εργασία οργανώνεται σε τρεις άξονες:

- α) Ανάπτυξη μεθοδολογίας που συνίσταται στο συνδυασμό τεχνικών λέιζερ και χημικών μεθόδων, με σκοπό την εναπόθεση επιστρώσεων οργανωμένων νανοράβδων ZnO, οι οποίες αναπτύσσονται σε επίπεδες (εικόνα 1.4α, γ) ή κυλινδρικές επιφάνειες (οπτικές ίνες) (εικόνα 1.4β).
- β) Μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των νανοράβδων ZnO και της εξάρτησης αυτών από την παρουσία ατμών αιθανόλης στον αέρα, σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος. Εξετάστηκε η εκπομπή φωταύγειας, στην περίπτωση των επιπέδων υποστρωμάτων, ενώ στις οπτικές ίνες μελετήθηκε ταυτόχρονα η εκπομπή φωταύγειας και η διαπερατότητα της οπτικής ίνας.
- γ) Μελέτη νανοςύνθετων υλικών που αποτελούνται από σωματίδια ZnO σε διασπορά εντός πορώδους πολυμερικής μήτρας πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (PDMS) (εικόνα 1.4δ), σε σχέση με την απόκριση τους στην παρουσία ατμών αιθανόλης στον αέρα, σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος, με βάση την εκπομπή φωταύγειας.

Σημειώνεται ότι, οι οπτικές ιδιότητες και ειδικότερα η έντονη φωταύγεια στην περιοχή του υπεριώδους που εκπέμπεται από τις οπτικώς αντλούμενες νανοράβδους ZnO, μελετάται

για πρώτη φορά, με συστηματικό τρόπο, παρουσία ατμών αιθανόλης, με στόχο την ενσωμάτωση των πρωτότυπων αυτών στοιχείων σε συστήματα οπτικών αισθητήρων που επιτρέπουν ευαίσθητη λειτουργία σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος.

Αναφορικά με τη μεθοδολογία ανάπτυξης του υλικού μελέτης, υποδεικνύεται μια απλή, εύελικτη και ελεγχόμενη μέθοδος, η οποία επιτρέπει την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO, σε μορφή συνεχών επιστρώσεων ή μικροσυστοιχιών, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία ($\theta < 100$ °C), συμβατή με ποικίλα υποστρώματα. Η προτεινόμενη διαδικασία συνίσταται στα εξής στάδια:

- α) επιλεκτική εναπόθεση πρόδρομου στρώματος μεταλλικού ψευδαργύρου (Zn) σε κατάλληλο υπόστρωμα (πυρίτιο, γυαλί, χαλαζίας και για πρώτη φορά στο εξωτερικό οπτικών ινών) και
- β) υδροχημική ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε αμμωνιακό υδατικό διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) σύμφωνα με τη μέθοδο των Y. Tak και K. Yong [52].

Η δημιουργία των πρόδρομων επιστρώσεων Zn βασίζεται σε δύο τεχνικές εναπόθεσης που χρησιμοποιούν ακτινοβολία λέιζερ: Pulsed Laser Deposition-PLD για συνεχείς επιστρώσεις και Laser Induced Forward Transfer-LIFT, για μικροδομημένες, εντοπισμένες επιστρώσεις.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. H. Morkoc and Ü. Özgür, “Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology,” WILEY (2009).
2. H. Heiland and P. Kunstmann, “Polar surfaces of zinc oxide crystals,” Surf. Science 13 (1969) 72-84.
3. S.M. Sze, K.K. Ng, “Physics of Semiconductor Devices,” Third Edition, John Wiley & Sons, New Jersey (2007)
4. D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann, “Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials,” Phys. Rev. B: Cond. Matt. 52 (1995) R14316.
5. C. Klingshirn, “ZnO: Material, Physics and Applications,” Chem. Phys. Chem. 8 (2007) 782-803.
6. Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301-103.
7. M.J.S. Spencer, “Gas sensing applications of 1D-nanostructured zinc oxide: Insights from density functional theory calculations,” Prog. Mater Sci. 57 (2012) 437-486.

8. Y. Zhang, Y.H. Wen, J.C. Zheng, Z.Z. Zhu, "Direct to indirect band gap transition in ultrathin ZnO nanowires under uniaxial compression," *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 113114-23.
9. Π. Τζανετάκης, "Εισαγωγή στη φυσική ημιαγωγών," Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης (1998)
10. M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I.Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, "Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices," *Materials* 3 (2010) 2643-2667.
11. D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, KIp, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, "ZnO: growth, doping and processing," *Materials Today*, June 2004, 34.
12. C. Jagadish, S.J. Pearton, "Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications," Elsevier (2006).
13. R. Cingolani, K. Ploog "Frequency and density dependent radiative recombination processes in III-V semiconductor quantum wells and superlattices," *Adv. Phys.* 40 (1991) 535-623.
14. I. Pelant, J. Valenta, "Luminescence spectroscopy of semiconductors," Oxford, New York (2012).
15. M.A.M. Versteegh, T. Kuis, H.T.C. Stoof, J.I. Dijkhuis, "Ultrafast screening and carrier dynamics in ZnO: Theory and experiment," *Phys. Rev. B* 84 (2011) 035207.
16. E. Magoulakis, E.L. Papadopoulou, E. Stratakis, C. Fotakis, P.A. Loukakos, "Ultrafast electron dynamics in ZnO/Si micro-cones," *Appl. Phys. A* 98 (2010) 701-705.
17. J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, Y.Z. Zhang, L.P. Zhu, H.P. He, and B.H. Zhao, "Carrier concentration dependence of band gap shift in *n*-type ZnO:Al films," *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 083705.
18. G.D. Gilliland, "Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors," *Mat. Sci. Eng. R* 18 (1997) 99-400.
19. Springer Handbook of Nanotechnology, Τόμος 2, 2^η έκδοση, Springer.
20. W.T. Chiou, W.Y. Wu, J.M. Ting, "Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition," *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 1841-1844.
21. X.M. Sui, C.L. Shao, Y.C. Liu, "White-light emission of polyvinyl alcohol/ZnO hybrid nanofibers prepared by electrospinning," *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 113115.
22. F.H. Chu, C.W.Huang, C.L. Hsin, C.W. Wang, S.Y. Yu, P.H. Yeh, W.W. Wu, "Well-aligned ZnO nanowires with excellent field emission and photocatalytic properties," *Nanoscale* 4 (2012) 1471-1475.
23. L. Wang, X. Zhang, S. Zhao, G. Zhou, Y. Zhou, and J. Qi, "Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on *c*-oriented ZnO thin films without catalysts or additives," *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 024108.

24. H. Wan, H.E. Ruda, "A study of the growth mechanism of CVD-grown ZnO nanowires," *J. Mater. Sci.: Mater. El.* 21 (2010) 1014-1019.
25. W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, G.C. Yi, "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4232-4234.
26. Y.W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D.P. Norton, F. Ren, P.H. Fleming, "Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3046-3048.
27. Y. Sun, G.M. Fuge, M.N.R. Ashfold, "Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods," *Chem. Phys. Lett.* 396 (2004) 21-26.
28. J.I. Hong, J. Bae, Z.L. Wang, R.L. Snyder, "Room temperature, texture-controlled growth of ZnO thin films and their application for growing aligned ZnO nanowire arrays," *Nanotechnology* 20 (2009) 85609.
29. X. Wang, J. Song, P. Li, J.H. Ryou, R.D. Dupuis, C.J. Summers, Z.L. Wang, "Growth of uniformly aligned ZnO nanowire heterojunction arrays on GaN, AlN, and Al_{0.5}Ga_{0.5}N substrates," *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7920-7923.
30. J. Song, X. Wang, E. Riedo, and Z. L. Wang, "Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on nitrides," *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9869-9872.
31. X. Wang, J. Song, C.J. Summers, J.H. Ryou, P. Li, R.D. Dupuis and Z. L. Wang, "Density-controlled growth of aligned ZnO nanowires sharing a common contact: a simple, low-cost, and mask-free technique for large-scale applications," *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7720-7724.
32. S. Xu and Z.L. Wang, "One-Dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties," *NanoRes.* 4 (2011) 1013-1098.
33. L. Vayssieres, "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions," *Adv. Mater.* 15 (2003) 464-466.
34. L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y.F. Zhang, R.J. Saykally, P.D. Yang, "Low temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays," *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3031-3034.
35. L. Li, T. Zhai, H. Zeng, X. Fang, Y. Bando, and D. Golberg, "Polystyrene sphere-assisted one-dimensional nanostructure arrays: synthesis and applications," *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 40-56.
36. T.Y. Liu, H.C. Liao, C.C. Lin, S.H. Hu, S.Y. Chen, "Biofunctional ZnO nanorod arrays grown on flexible substrates," *Langmuir* 22 (2006) 5804-5809.
37. Manekkathodi, M.Y. Lu, C.W. Wang, L.J. Chen, "Direct growth of aligned zinc oxide nanorods on paper substrates for low-cost flexible electronics," *Adv. Mater.* 22 (2010) 4059-4063.
38. M. Afsal and L.-J. Chen, "Anomalous adhesive superhydrophobicity on aligned ZnO nanowire arrays grown on a lotus leaf," *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18061-18066.

39. Y. Tao, M. Fu, A. Zhao, D. He, Y. Wang, "The effect of seed layer on morphology of ZnO nanorod arrays grown by hydrothermal method," *J. Alloy. Compd.* 489 (2010) 99-10.
40. M.-H. Jung, H. Lee, "Selective patterning of ZnO nanorods on silicon substrates using nanoimprint lithography," *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 159.
41. H.B. Zeng, J.B. Cui, B.Q. Cao, U. Gibson, Y. Bando, D. Golberg, "Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays: Organization, doping, and properties," *Sci. Adv. Mater.* 2 (2010) 336-358.
42. L.G. Yu, G.M. Zhang, S.Q. Li, Z.H. Xi, D.Z. Guo, "Fabrication of arrays of zinc oxide nanorods and nanotubes in aqueous solution under an external voltage" *J. Cryst. Growth* 299 (2007) 184-188.
43. Y. Xi, C.G. Hu, X.Y. Han, Y.F. Xiong, P.X. Gao, G.B. Liu, "Hydrothermal synthesis of ZnO nanobelts and gas sensitivity property," *Solid State Commun.* 141 (2007) 506-509.
44. G.-W. She, X.-H. Zhang, W.-S. Shi, X. Fan, J. C. Chang, "Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays," *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 053111.
45. Y. Peng, A.-W. Xu, B. Deng, M. Antonietti and H. Collfen, "Polymer-controlled crystallization of zinc oxide hexagonal nanorings and disks," *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2988-2993.
46. M. Izaki, M. Watanabe, H. Aritomo, I. Yamaguchi, S. Asahina, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba and A. Tasaka, "Zinc oxide nano-cauliflower array with room temperature ultraviolet light emission," *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1418-1421.
47. H.X. Li, M.X. Xia, G.Z. Dai, H.C. Yu, Q.L. Zhang, A.L. Pan, T.H. Wang, Y.G. Wang, B.S. Zou, "Growth of oriented zinc oxide nanowire array into novel hierarchical structures in aqueous solutions," *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17546-17553.
48. T.R. Zhang, W.J. Dong, M. Keeter-Brewer, S. Konar, R.N. Njabon, Z.R. Tian, "Site-specific nucleation and growth kinetics in hierarchical nanosyntheses of branched ZnO crystallites," *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10960-10968.
49. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.-J. Choi, "Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties," *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 323-331.
50. J.E. Boercker, J.B. Schmidt, E.S. Aydil, "Transport limited growth of zinc oxide nanowires," *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2783-2789.
51. M.E. Coltrin, J.W.P. Hsu, D.A. Scrymgeour, J.R. Creighton, N.C. Simmons, C.M. Matzke, "Chemical kinetics and mass transport effects in solution-based selective-area growth of ZnO nanorods," *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 584-593.
52. Y. Tak, K.J. Yong, "Controlled growth of well-aligned ZnO nanorod array using a novel solution method," *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19263-19269.
53. B.S. Kang, S.J. Pearton, F. Ren, "Low temperature (< 100 °C) patterned growth of ZnO nanorod arrays on Si," *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 083104.

54. S.H. Yi, S.K. Choi, J.M. Jang, J.A. Kim, W.G. Jung, "Patterned growth of a vertically aligned zinc oxide rod array on a gallium nitride epitaxial layer by using a hydrothermal process," *J. Korean Phys. Soc.* 53 (2008) 227-231.
55. S.A. Morin, F.F. Amos, S. Jin, "Biomimetic assembly of zinc oxide nanorods onto flexible polymers," *J. Am. Chem.Soc.* 129 (2007) 13776-13777.
56. Y. Masuda, N. Kinoshita, F. Sato, K. Koumoto, "Site selective deposition and morphology control of UV- and visible-light-emitting ZnO crystals," *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 75-78.
57. M. Mazloumi, H.S. Mandal, and X. (Shirley) Tang, "Fabrication of optical device arrays using patterned growth of ZnO Nanostructures," *IEEE Transactions on nanotechnology* 11 (2012) 444-447.
58. E. Hecht, "Optics," Addison Wesley Longman, third edition (1998).
59. C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. M.-Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois, "Electron beam lithography: resolution limits and applications," *Appl. Surf. Scienc.* 164 (2000) 111-117.
60. Y.-J. Kim, C.-H. Lee, Y.J. Hong, G.-C. Yi, S.S. Kim and H. Cheong, "Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method," *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 163128.
61. S. Xu, Y. Wei, M. Kirkham, J. Liu, W. Mai, D. Davidovic, R.L. Snyder, and Z.L. Wang, "Patterned Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays on Inorganic Substrates at Low Temperature without Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14958-14959.
62. Q. Ahsanulhaq, J.H. Kim, J.H. Kim, Y.B. Hahn, "Seedless Pattern Growth of Quasi-Aligned ZnO Nanorod Arrays on Cover Glass Substrates in Solution," *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 669-674.
63. J. Volk, T. Nagata, R. Erdélyi, I. Bársony, A.L. Tóth, I.E. Lukács, Zs. Czigány, H. Tomimoto, Y. Shingaya, T. Chikyow, "Highly uniform epitaxial ZnO nanorod arrays for nanopiezotronics," *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 699-704.
64. B. Weintraub, Y. Deng and Z.L. Wang, "Position-controlled seedless growth of ZnO nanorod arrays on a polymer substrate via wet chemical synthesis," *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10162-10165.
65. S. Xu, Y. Ding, Y. Wei, H. Fang, Y. Shen, A.K. Sood, D.L. Polla and Z.L. Wang, "Patterned Growth of Horizontal ZnO Nanowire Arrays," *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6670-6671.
66. Z.L.Wang, R.S.Yang, J. Zhou, Y. Qin, C. Xu, Y.F. Hu, S. Xu, "Lateral nanowire/ nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics," *Mat. Sci. Eng. R* 70 (2010) 320-329.
67. K.S. Kim, H. Jeong, M.S. Jeong, G.Y. Jung, "Hydrothermal growth: polymer-templated hydrothermal growth of vertically aligned single-crystal ZnO nanorods and morphological transformations using structural polarity," *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3555-3063.

68. Y. Wei, W. Wu, R. Guo, D. Yuan, S. Das, Z.L. Wang, "Wafer-scale high-throughput ordered growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays," *Nano Lett.* 10 (2010) 3414-3419.
69. W.L. Ong, Q.X. Low, W. Huang, J.A. van Kanc and G.W. Ho, "Patterned growth of vertically-aligned ZnO nanorods on a flexible platform for feasible transparent and conformable electronics applications," *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8518-8524.
70. A. Klini, A. Mourka, V. Dinca, C. Fotakis and F. Claeysens, "ZnO nanorod micropatterning via Laser Induced Forward Transfer," *Appl. Phys. A* 87 (2007) 17-22.
71. F. Claeysens, A. Klini, A. Mourka and C. Fotakis, "Laser patterning of Zn for ZnO nanostructure growth: Comparison between Laser Induced Forward Transfer in air and in vacuum," *Thin Solid Films* 515 (2007) 8529-8533.
72. C.H. Wang, A.S.W. Wong, G.W. Ho, "Facile solution route to vertically aligned, selective growth of ZnO nanostructure arrays," *Langmuir* 23 (2007) 11960-11963.
73. H.W. Kang, J. Yeo, J. O. Hwang, S. Hong, P. Lee, S.Y. Han, J.H. Lee, Y.S. Rho, S.O. Kim, S.H. Ko, and H. J. Sung, "Simple ZnO nanowires patterned growth by microcontact printing for high performance field emission device," *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11435-11441.
74. J.W.P. Hsu, Z.R. Tian, N.C. Simmons, C.M. Matzke, J.A. Voigt, J. Liu, "Directed spatial organization of zinc oxide nanorods," *Nano Lett.* 5 (2005) 83-86.
75. J.W.P. Hsu, Z.R. Tian, N.C. Simmons, C.M. Matzke, J.A. Voigt, J. Liu, "Spatial organization of ZnO nanorods on surfaces via organic templating," *Proc. SPIE* 5592 (2005) 158-163.
76. J.H. Lee, M.H. Hon, Y.W. Chung, I.C. Leu, "Microcontact printing of organic self-assembled monolayers for patterned growth of well-aligned ZnO nanorod arrays and their field-emission properties," *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2192-2196.
77. R. Kitsomboonloha, S. Baruah, M.T.Z. Myint, V. Subramanian, J. Dutta, "Selective growth of zinc oxide nanorods on inkjet printed seed patterns," *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 2352-2358.
78. S.H. Ko, D. Lee, N. Hotz, J. Yeo, S. Hong, K.H. Nam, and C.P. Grigoropoulos, "Digital selective growth of ZnO nanowire arrays from inkjet-printed nanoparticle seeds on a flexible substrate," *Langmuir* 28 (2012) 4787-4792.
79. Y. Qin, R. Yang and Z.L. Wang, "Growth of horizontal ZnO nanowire arrays on any substrate," *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 18734-18736.
80. M.-H. Jung, H. Lee, "Selective patterning of ZnO nanorods on silicon substrates using nanoimprint lithography," *Nano Res. Letters* 6 (2011) 159.
81. T.U. Kim, J.-A. Kim, S.M. Pawar, J.-H. Moon, and J.H. Kim, "Creation of nanoscale two dimensional patterns of ZnO nanorods using laser interference lithography followed by hydrothermal synthesis at 90 °C," *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 4256-4261.
82. D.J. Yuan, R. Guo, Y. Wei, W. Wu, Y.D. Ding, Z. L. Wang and S. Das, "Heteroepitaxial patterned growth of vertically aligned and periodically distributed ZnO nanowires on GaN using laser interference ablation," *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3484-3489.

83. D.S. Kim, R. Ji, H.J. Fan, F. Bertram, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, A. Krost, J. Christen, U. Gösele, and M. Zacharias, "Laser-interference lithography tailored for highly symmetrically arranged ZnO nanowire arrays solution growth," *Small* 3 (2007) 76-80.
84. C.-J. Chang, S.-T. Hung, C.-K. Lin, C.-Y. Chen, E.-H. Kuo, "Selective growth of ZnO nanorods for gas sensors using ink-jet printing and hydrothermal processes," *Thin Solid Films* 519 (2010) 1693-1698.
85. S. Wang, C. Song, K. Cheng, S. Dai, Y. Zhang and Z. Du, "Controllable growth of ZnO nanorod arrays with different densities and their photo-electric properties," *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 246.
86. P. Soman, M. Darnell, M.D. Feldman and S. Chen, "Growth of high- aspect ratio horizontally-aligned ZnO nanowire arrays," *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 1-6.
87. R. Erdélyi, T. Nagata, D.J. Rogers, F.H. Teherani, Z.E. Horváth, Z. Lábadi, Z. Baji, Y. Wakayama, and J. Volk, "Investigations into the impact of the template Layer on ZnO nanowire arrays made using low temperature wet chemical growth," *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 2515-2519.
88. Y.J. Kim, J. Yoo, B.-H. Kwon, Y.J. Hong, C.-H. Lee and G.-C. Yi, "Position-controlled ZnO nanoflower arrays grown on glass substrates for electron emitter application," *Nanotechnology* 19 (2008) 315202.
89. Q. Ahsanulhaq, J.-H. Kim, Y.-B. Hahn, "Controlled selective growth of ZnO nanorod arrays and their field emission properties," *Nanotechnology* 18 (2007) 485307.
90. X. Chu, T. Chen, W. Zhang, B. Zheng, H. Shui, "Investigation on formaldehyde gas sensor with ZnO thick film prepared through microwave heating method," *Sens. Actuat. B* 142 (2009) 49-54
91. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors," *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3654-3656.
92. T. Gao, T.H. Wang, "Synthesis and properties of multipod-shaded ZnO nanorods for gas sensor applications," *Appl. Phys. A* 80 (2005)1451-1454.
93. Y. Lv, L. Guo, H. Xu, X. Chu, "Gas-sensing of well- crystalline ZnO nanorods grown by a simple route," *Physica E* 36 (2007) 102-105.
94. Y. Zeng, T. Zhang, L. Wang, M. Kanga, H. Fan, R. Wang, Y. He, "Enhanced toluene sensing characteristics of TiO₂-doped flowerlike ZnO nanostructures," *Sens. Actuat. B* 140 (2009) 73-78.
95. N. Kumar, A. Dorfman, J-in Hahm, "Ultrasensitive DNA sequence detection using a nanoscale ZnO sensor arrays," *Nanotechnology* 17 (2006) 2875-2881.
96. J.X. Wang, X. W. Sun, A. Wei, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li, Z. L. Dong, "Zinc oxide nanocomb biosensor for glucose detection", *App. Phys. Lett.* 88 (2006) 233106-3.
97. P.R. Solanki, A. Kaushik, A.A. Ansari, and B.D. Malhotra, "Nanostructured zinc oxide platform for cholesterol sensor," *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 143901-3.

98. O. Lupan, G. Chai, L. Chow, "Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod," *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 2220-2225.
99. T.Y. Wei, P.H. Yeh, S.Y. Lu, Z.L. Wang, "Gigantic enhancement in sensitivity using Schottky contacted nanowire nanosensor," *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17690-17695.
100. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, "Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors," *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 1-67.
101. J. Huang and Q. Wan, "Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures," *Sensors* 9 (2009) 9903-9924.
102. E. Comini, and G. Sberveglieri, "Metal oxide nanowires as chemical sensors," *Mater. Today* 13 (2010) 36-44.
103. G. Shen, P.-C. Chen, K. Ryu and C. Zhou, "Devices and chemical sensing applications of metal oxide nanowires," *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 828-839.
104. M.M. Arafat, B. Dinan, S.A. Akbar and A.S.M.A. Haseeb, "Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: A Review," *Sensors* 12 (2012) 7207-7258.
105. Z. Jing, J. Wang, F. Li, L. Tan, Y. Fu, and Q. Li, "Gas sensors based on ZnO nanostructures," *J. Nanoeng. Nanomanuf.* 2 (2012) 133-142.
106. J. Liu, Z. Guo, F. Meng, Y. Jia, T. Luo, M. Li, J. Liu, "Novel single-crystalline hierarchical structured ZnO nanorods fabricated via a wet-chemical route: combined high gas sensing performance with enhanced optical properties," *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 1716-1722.
107. J. Huang, Y. Wu, C. Gu, M. Zhai, Y. Sun, J. Liu, "Fabrication and gas-sensing properties of hierarchically porous ZnO architectures," *Sens. Actuat. B* 155 (2011) 126-133.
108. B. Geng, J. Liu, C. Wang, "Multi-layer ZnO architectures: Polymer induced synthesis and their application as gas sensors," *Sens. Actuat. B* 150 (2010) 742-748.
109. Y.-J. Chen, C.-L. Zhu, G. Xiao, "Ethanol sensing characteristics of ambient temperature sonochemically synthesized ZnO nanotubes," *Sens. Actuat. B* 129 (2008) 639-642.
110. T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, S.-J. Chang, I.-C. Chen, "Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors," *Sens. Actuat. B* 126 (2007) 473-477.
111. J. Yi, J.M. Lee, W.I. Park, "Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors," *Sens. Actuat. B* 155 (2011) 264-269.
112. H. Ahn, J.-H. Park, S.-B. Kim, S.H. Jee, Y. Soo Yoon, D.-J. Kim, "Vertically aligned ZnO nanorod sensor on flexible substrate for ethanol gas monitoring," *Electrochem. Solid St.* 13 (2010) J125.
113. C. Wongchoosuk, S. Choopun, A. Tuantranont, T. Kerdcharoen, "Au-doped zinc oxide nanostructure sensors for detection and discrimination of volatile organic compounds," *Mater. Res. Innovations* 13 (2009) 185-188.

114. K.B. Zheng, L.L. Gu, D.L. Sun, X.L. Mo, G.R. Chen, "The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods," *Mater. Sci. Eng. B* 166 (2010) 104-107.
115. Y.-J. Li, K.-M. Li, C.-Y. Wang, C.-I. Kuo, L.-J. Chen, "Low-temperature electrodeposited Co-doped ZnO nanorods with enhanced ethanol and CO sensing properties," *Sens. Actuat. B* 161 (2012) 734-739.
116. D.Y. Kim and J.Y. Son, "Horizontal ZnO nanowires for gas sensor application: Al-Doping effect on sensitivity," *Electrochem. Solid St.* 12 (2009) J109-J11.
117. Z. Yang, Y. Huang, G. Chen, Z. Guo, S. Cheng, S. Huang, "Ethanol gas sensor based on Al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels," *Sens. Actuat. B* 140 (2009) 549-556.
118. W. Wang, Z. Li, W. Zheng, H. Huang, C. Wang, J. Sun, "Cr₂O₃-sensitized ZnO electrospun nanofibers based ethanol detectors," *Sens. Actuat. B* 143 (2010) 754-758.
119. F.-S. Tsai, S.-J. Wang, Y.-C. Tu, "Laterally-oriented ZnO nanowires room temperature ethanol sensors," *Sens. Actuat. B Chemical* (2010), doi: 10.106/j.snb.2012.08.032
120. L.L. Wang, H.Y. Wang, Y.Q. Wang, X.J. Li, "Highly sensitive and selective ethanol sensor based on micron-sized zinc oxide porous-shell hollow spheres," *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 2178-2181.
121. Y. Tian, J. Li, H. Xiong, J. Dai, "Controlled synthesis of ZnO hollow microspheres via precursor-template method and its gas sensing property," *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 843-8438
122. W. Guo, T. Liu, H. Zhang, R. Sun, Y. Chen, W. Zeng, Z. Wang, "Gas-sensing performance enhancement in ZnO nanostructures by hierarchical morphology," *Sens. Actuat. B* 166-167 (2012) 492-499.
123. L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, S. Wang, "ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection," *Sens. Actuat. B* 162 (2012) 237-243.
124. P. Rai, H.-M. Song, Y.-S. Kim, M.-K. Song, P.-R. Oh, J.-M. Yoon, Y.-T. Yu, "Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application," *Mater. Lett.* 68 (2012) 90-93.
125. K. Mirabbaszadeh, M. Mehrabian, "Synthesis and properties of ZnO nanorods as ethanol gas sensors," *Phys. Scripta* 85 (2012) 035701.
126. H. Ahn, H.C. Wickle, S.-B. Kim, D. Liu, S. Lee, M. Park, D.-J. Kim, "Geometric effect of ZnO nanorods on ethanol sensing properties: The relative role of a seed layer," *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) E23-E29.
127. J. Chen, J. Li, J. Li, G. Xiao, X. Yang, "Large-scale syntheses of uniform ZnO nanorods and ethanol gas sensors application," *J. Alloy Compd.* 509 (2011) 740-743.
128. B. Geng, J. Liu, C. Wang, "Multi-layer ZnO architectures: Polymer induced synthesis and their application as gas sensors," *Sens. Actuat. B* 150 (2010) 742-748.

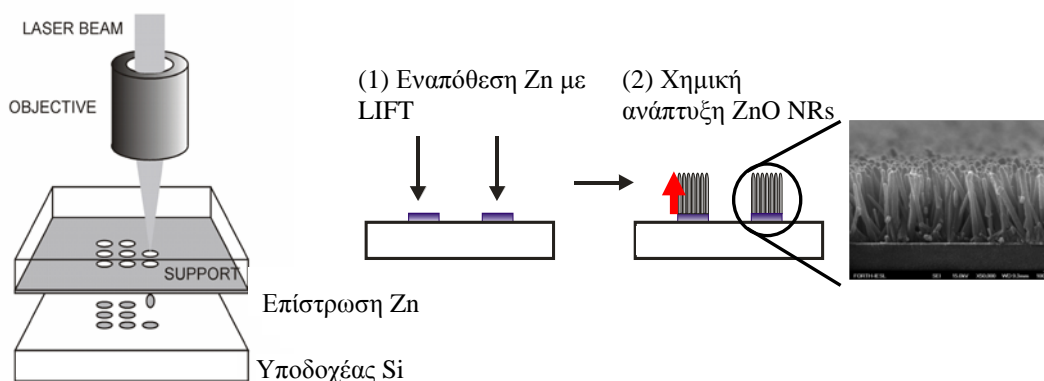
129. W.-D. Zhang, W.-H. Zhang, X.-Y. Ma, "Tunable ZnO nanostructures for ethanol sensing," *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 4677-4682.
130. W.Y. Wu, J.M. Ting, P.J. Huang, "Electrospun ZnO nanowires as gas sensors for ethanol detection," *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 513-517.
131. Z. Yang, Y. Huang, G. Chen, Z. Guo, S. Cheng, S. Huang, "Ethanol gas sensor based on Al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels," *Sens. Actuat. B* 140 (2009) 549-556.
132. Y. Zhang, J. Xu, Q. Xiang, H. Li, Q. Pan, "Brush-like hierarchical ZnO nanostructures: synthesis, photoluminescence and gas sensor properties," *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3430-3435.
133. Y. Zeng, T. Zhang, L. Wang, R. Wang, W. Fu, H. Yang, "Synthesis and ethanol sensing properties of self-assembled monocrystalline ZnO nanorod bundles by poly(ethylene glycol)-assisted hydrothermal process," *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3442-3448.
134. R.C. Singh, O. Singh, M.P. Singh, P.S. Chandi, "Synthesis of zinc oxide nanorods and nanoparticles by chemical route and their comparative study as ethanol sensors," *Sens. Actuat. B* 135 (2008) 352-357.
135. J. Xu, J. Han, Y. Zhang, Y. Sun, B. Xie, "Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors," *Sens. Actuat. B* 132 (2008) 334-339.
136. Z. Yang, L.-M. Li, Q. Wan, Q.-H. Liu, T.-H. Wang, "High-performance ethanol sensing based on an aligned assembly of ZnO nanorods," *Sens. Actuat. B* 135 (2008) 57-60.
137. N.V. Hieu, N.D. Chien, "Low-temperature growth and ethanol-sensing characteristics of quasi-one-dimensional ZnO nanostructures," *Physica B: Condensed Matter* 403 (2008) 50-56.
138. J. Xu, Y. Zhang, Y. Chen, Q. Xiang, Q. Pan, L. Shi, "Uniform ZnO nanorods can be used to improve the response of ZnO gas sensor," *Mat. Sci. Eng. B-Solid* 150 (2008) 55-60.
139. C.C. Li, Z.F. Du, L.M. Li, H.C. Yu, Q. Wan, T.H. Wang, "Surface-depletion controlled gas sensing of ZnO nanorods grown at room temperature," *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 032101.
140. T.-J. Hsueh, C.-L. Hsub, S.-J. Chang, I.-C. Chen, "Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors," *Sens. Actuat. B* 126 (2007) 473-477.
141. Y. Lv, L. Guo, H. Xu, X. Chu, "Gas-sensing of well-crystalline ZnO nanorods grown by a simple route," *Physica E* 36 (2007) 102-105.
142. Y. Chen, C.L. Zhu, G. Xiao, "Reduced-temperature ethanol sensing characteristics of flower-like ZnO nanorods synthesized by a sonochemical method," *Nanotechnology* 17 (2006) 4537-4541.
143. T. Gao, T.H. Wang, "Synthesis and properties of multipod-shaded ZnO nanorods for gas sensor applications," *Appl. Phys. A* 80 (2005) 1451-1454.

144. P. Feng, Q. Wan, T. H. Wang “Contact-controlled sensing properties of flowerlike ZnO nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 213111.
145. G. Faglia, C. Baratto, G. Sberveglieri, M. Zha, A. Zappettini “Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts,” *App. Phys. Lett.* 86 (2005) 011923.
146. S. Lettieri, A. Bismuto, P. Maddalena, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, L. Zanotti, “Gas sensitive light emission properties of tin oxide and zinc oxide nanobelts,” *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 1457-1460.
147. D. Valerini, A. Cretì, A.P. Caricato, M. Lomascolo, R. Rella, M. Martino, “Optical gas sensing through nanostructured ZnO films with different morphologies,” *Sens. Actuat. B* 145 (2010) 167-173.
148. C. Baratto, S. Todros, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, S. Lettieri, L. Santamariac, P. Maddalena, “Luminescence response of ZnO nanowires to gas adsorption,” *Sens. Actuat. B* 140 (2009) 461-466.
149. G. Sberveglieri, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, A. Ponzoni and A. Vomiero “Synthesis and characterization of semiconducting nanowires for gas sensing,” *Sens. Actuat. B* 121 (2007) 208-213.
150. A. Bismuto, S. Lettieri, P. Maddalena, C. Baratto, E. Comini, G.Faglia, G. Sberveglieri and L. Zanotti, “Room-temperature gas sensing based on visible photoluminescence properties of metal oxide nanobelts,” *J. Opt. A-Pure Appl. Op.* 8 (2006) S585-S588.
151. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni and G. Sberveglieri, “Single crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7255-7259.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ανάπτυξη μικροδομημένων συστοιχιών νανοράβδων ZnO

Η εξέλιξη της μικροηλεκτρονικής, της τεχνολογίας ολοκληρωμένων οπτικών και της φωτονικής νανοτεχνολογίας, θέτει αυστηρές προδιαγραφές ως προς τα χαρακτηριστικά (φυσικά, χημικά, ηλεκτρικά, ηλεκτρονικά, οπτικά και μηχανικά) των υλικών που απαιτούνται στην ανάπτυξη κυκλωμάτων και διατάξεων. Ειδικότερα στην τεχνολογία των αισθητήρων, η οποία εκμεταλλεύεται νανοδομημένα υλικά (νανο-σωματίδια, -ράβδοι, -σύρματα), για την ευαίσθητη ανίχνευση χημικών και βιολογικών ουσιών σε χαμηλές συγκεντρώσεις, οι απαιτήσεις για ακριβή έλεγχο της μορφολογίας, των διαστάσεων και της τοποθέτησης των νανοδομών, είναι ιδιαίτερα υψηλές.



Εικόνα 2.1: Πειραματική διάταξη για την χημική ανάπτυξη συστοιχιών από νανοράβδους ZnO.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, υλοποιήθηκε μια ολοκληρωμένη μεθοδολογία για την ανάπτυξη οργανωμένων δομών νανοράβδων ZnO, υπό τη μορφή μικροδομημένων συστοιχιών σε επίπεδες επιφάνειες. Συνοπτικά, η διαδικασία που εφαρμόστηκε για την σύνθεση του ZnO σε μορφή νανοράβδων, περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα (εικόνα 2.1):

- α) επιλεκτική εναπόθεση πρόδρομου στρώματος ψευδαργύρου (Zn), σε υποστρώματα πυριτίου Si (001), υπό μορφή μικροσυστοιχιών και

β) υδροχημική ανάπτυξη νανοράβδων ZnO, μέσω χημικής επεξεργασίας των μικροσυστοιχιών, σε αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) [1].

Η επιλογή του Zn, ως πρόδρομου υλικού για την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO, στηρίχτηκε στην ευκολία παρασκευής του, μέσω τεχνικών εναπόθεσης, σε συνδυασμό με την οξειδωτική τάση προς σχηματισμό ZnO, που διαθέτει. Η εναπόθεση του Zn σε μορφή συστοιχιών πραγματοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής Laser Induced Forward Transfer-LIFT.

Στην ενότητα 2.1 περιγράφεται η μέθοδος LIFT και αναλύονται οι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση και εναπόθεση του υλικού με παλμούς λέιζερ. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ανασκόπηση εφαρμογών της τεχνικής LIFT στην παραγωγή μικρο- και νανο-δομημένων εναποθέσεων υλικών.

Στην ενότητα 2.2 παρουσιάζεται ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών για τη μεταφορά Zn, με τη μέθοδο LIFT χρησιμοποιώντας KrF λέιζερ, υπερβραχείας διάρκειας ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 450 \text{ fs}$) και συγκεκριμένα, η διερεύνηση του ρόλου της πίεσης - χαμηλό κενό ή αέρας - στην ποιότητα των εναποτιθέμενων σχημάτων Zn και των δομών ZnO που αναπτύσσονται χημικά σ' αυτές. Επιπλέον, επιχειρείται ο προσδιορισμός της διακριτικής ικανότητας των παραγόμενων συστοιχιών από νανοράβδους ZnO, όσον αφορά στις διαστάσεις των μονάδων εναπόθεσης (pixels) και τη μεταξύ τους απόσταση.

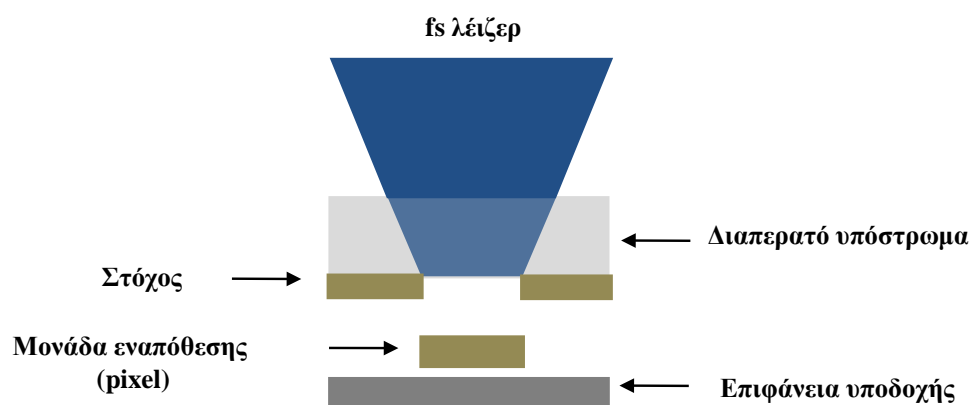
Στη συνέχεια (ενότητα 2.3), παρουσιάζονται αποτελέσματα πειραμάτων LIFT στα οποία η ακτινοβολήση του μεταλλικού στόχου πραγματοποιείται με δύο διαδοχικούς παλμούς λέιζερ υπερβραχείας διάρκειας ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 200 \text{ fs}$) και χρονικής καθυστέρησης, που κυμαίνεται από 0.1 έως 10 ps. Υποβάλλοντας το σύστημα σε ελεγχόμενη ακτινοβολήση, η προσφορά ενέργειας γίνεται βαθμιαία, με ρυθμό που υποδεικνύουν οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση-αποδιέγερση (συγκρούσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, συγκρούσεις ηλεκτρονίου πλέγματος) του υλικού. Επιδίδεται με αυτό τον τρόπο, ο έλεγχος στα χαρακτηριστικά (μορφολογία και διαστάσεις) των μεταφερόμενων δομών.

2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ LIFT

Η απευθείας μεταφορά με λέιζερ (Laser Induced Forward Transfer-LIFT) είναι μια αποτελεσματική και ευέλικτη τεχνική που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών υμενίων υλικών σε μορφή μικροσυστοιχιών και εν γένει εντοπισμένων δομών, στην επιφάνεια κατάλληλων υποστρωμάτων. Ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι η τεχνική είναι εφαρμόσιμη σε ένα ευρύ φάσμα υλικών, όπως μέταλλα, ημιαγωγοί, κεραμικά, πολυμερή, βιοϋλικά, ακόμη και ζώντα κύτταρα.

Κατά τη διεργασία μεταφοράς με τη μέθοδο LIFT, η δέσμη από ένα παλμικό λέιζερ (εικόνα 2.1.1), εστιάζεται με τη βοήθεια αντικειμενικού φακού μικροσκοπίου σε διαστάσεις κλίμακας μm , και ακτινοβολεί επιφάνεια-στόχο, ο οποίος συνίσταται σε μία λεπτή επιστρώση

(τάξεως μερικών nm) από το υπό μεταφορά υλικό, τοποθετημένη σε υπόστρωμα (φορέα) διαπερατό στην ακτινοβολία λέιζερ. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της τεχνικής αποτελεί το γεγονός ότι η δέσμη λέιζερ διαδίδεται με κατεύθυνση από το υπόστρωμα προς το στόχο και κατ' αυτόν τον τρόπο εστιάζεται στη διεπιφάνεια στόχου-υποστρώματος. Απορρόφηση της ακτινοβολίας λέιζερ από το υλικό προκαλεί, μέσω ενός συνδυασμού θερμικών και μηχανικών διεργασιών, τη δημιουργία ωστικού κύματος, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αποκόλληση του ακτινοβολούμενου υλικού και τη μεταφορά του σε επιφάνεια υποδοχής, που έχει τοποθετηθεί παράλληλα και πολύ κοντά στην επιφάνεια του στόχου. Η διαδικασία αυτή είναι σύνθετη, λαμβάνει χώρα όταν η πυκνότητα ενέργειας του παλμού λέιζερ στη διεπιφάνεια υπερβαίνει μια χαρακτηριστική τιμή κατωφλίου (threshold) και περιγράφεται από τον όρο φωτοαποδόμηση υπό συνθήκες χωρικού περιορισμού (confined ablation).



Εικόνα 2.1.1: Η τεχνική απευθείας μεταφορά με λέιζερ (LIFT).

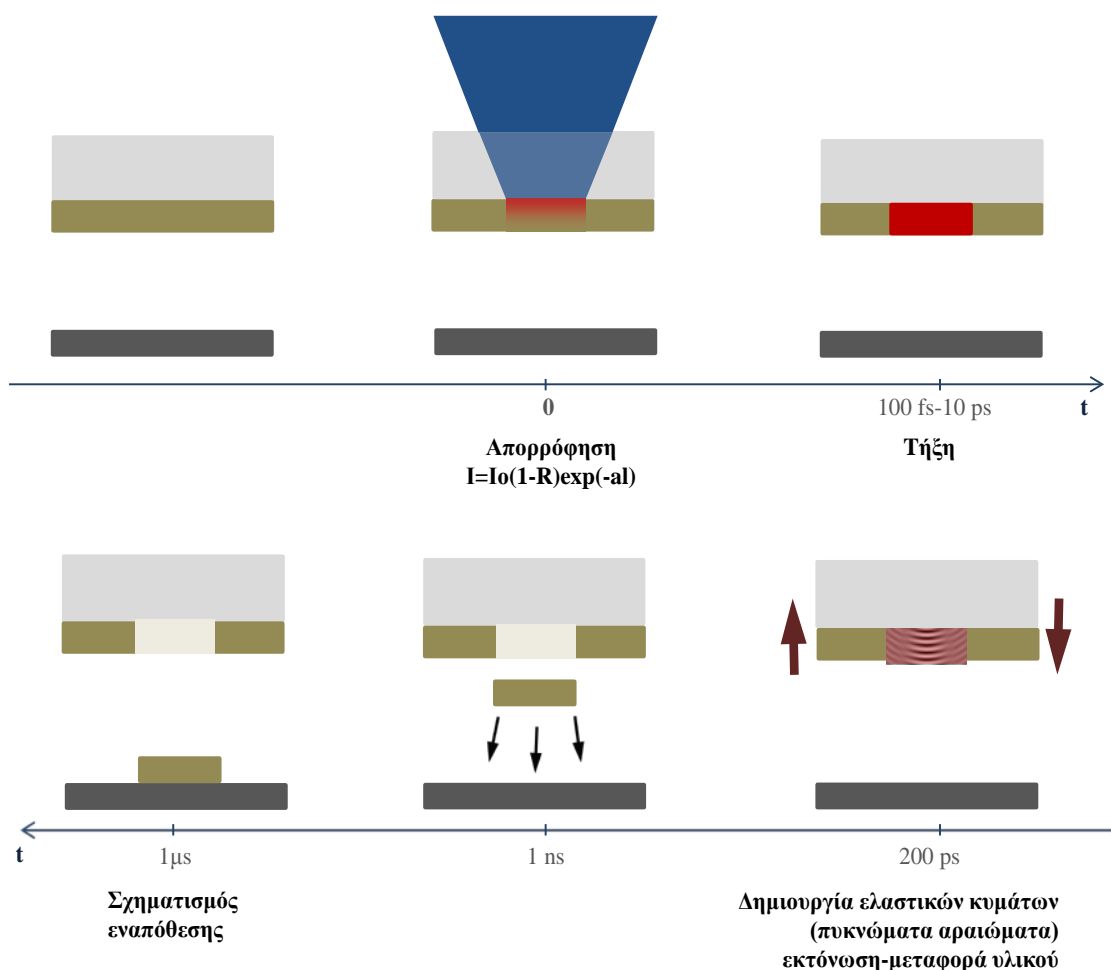
Η επανάληψη της διαδικασίας μεταφοράς σε διαφορετικές θέσεις στόχου και επιφάνειας υποδοχής, πραγματοποιούμενη με τη βοήθεια βηματικών κινητήρων, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικροεναποθέσεων υλικού σε ποικίλα σχήματα (patterns), τα οποία έχουν εκ των προτέρων ορισθεί μέσω του υπολογιστή που καθοδηγεί την όλη διαδικασία. Έτσι καθίσταται δυνατή η δημιουργία μικροσυστοιχιών υλικού ή σύνθετων πολυστρωματικών εναποθέσεων. Οι διαστάσεις της εστιασμένης δέσμης λέιζερ προσδιορίζουν τις διαστάσεις του ακτινοβολούμενου υλικού και κατ' επέκταση το μέγεθος κάθε μονάδας εναπόθεσης (pixel). Η διαδικασία αποδόμησης και μεταφοράς λαμβάνει χώρα σε θάλαμο χαμηλού κενού ($p \sim 10^{-2}$ mbar) για την ελαχιστοποίηση φαινομένων διασποράς, που απορρέουν από αλληλεπιδράσεις του μεταφερόμενου υλικού με αέρια του περιβάλλοντος. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται κατευθυντική εναπόθεση υλικού, στο μικρότερο δυνατό μέγεθος της μονάδας εναπόθεσης.

Μεταξύ των πλεονεκτημάτων της μεθόδου, σε σύγκριση με άλλες τεχνικές μικροεναποθέσεων, είναι η δυνατότητα αναπαραγωγής του στόχου σε μορφή συστοιχιών μεγάλης διακριτικής ικανότητας (submicron έως 300 μm), για μια μεγάλη ποικιλία υλικών, χωρίς τη βοήθεια κάποιου υλικού μεταφέρουσας μήτρας. Αποτελεί μια καθαρή διεργασία ενός βήματος, η οποία παρέχει μεγάλη ευελιξία και σημαντικά χαμηλό κόστος εγκατάστασης

και λειτουργίας. Με χρήση πολλαπλών στόχων και κατάλληλο προγραμματισμό, η μέθοδος LIFT επιτρέπει την ανάπτυξη πολυστρωματικών εναποθέσεων, χρήσιμων στην παραγωγή νανοσύνθετων υλικών και διατάξεων (π.χ. ανάπτυξη πυκνωτών, φωτοηλεκτρικών στοιχείων). Τέλος, αναβαθμίζεται εύκολα με μεθόδους μικρομηχανικής και είναι δυνατόν να εφαρμοστεί παρουσία ατμόσφαιρας αερίου, σε στερεούς ή και υγρούς στόχους.

2.1.1 Μηχανισμός μεταφοράς με τη μέθοδο LIFT

Η αποδοτικότητα της διαδικασίας εναπόθεσης καθορίζεται από μια σειρά παραμέτρων που σχετίζονται με τις ιδιότητες (οπτικές, θερμοφυσικές, μηχανικές) και το πάχος του υπό εναπόθεση υλικού, την απόσταση μεταξύ των υποστρωμάτων στόχου-υποδοχέα, την πίεση του περιβάλλοντος αερίου και τέλος παραμέτρους της πηγής ακτινοβολήσης (μήκος κύματος, διάρκεια παλμού, πυκνότητα ενέργειας παλμού και προφίλ δέσμης). Είναι επομένως σημαντική η κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν το σύνολο των φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη μεταφορά υλικού με τη μέθοδο LIFT.



Εικόνα 2.1.2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας LIFT.

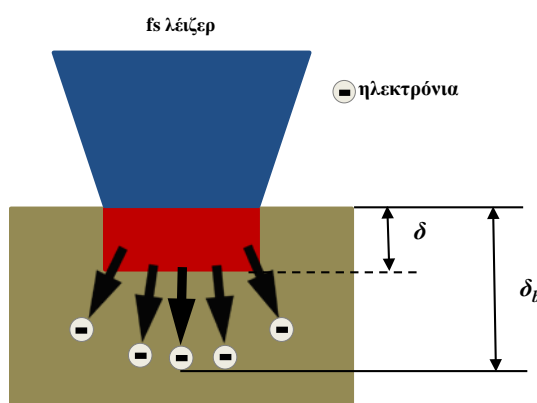
Οι διεργασίες αποδόμησης του στερεού, υπό τη δράση λέιζερ με διάρκεια παλμού μερικών fs (που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ισχύος της τάξεως 10^{13} Watt/cm²) και η μεταφορά του σε μορφή επίστρωσης περιλαμβάνει τα εξής διαδοχικά στάδια (εικόνα 2.1.2):

- Αλληλεπίδραση της δέσμης λέιζερ με το υλικό του στόχου, με αποτέλεσμα την θέρμανση και τήξη του στόχου (θερμοδυναμικό φαινόμενο)
- Δημιουργία ελαστικού κύματος και διάδοση κύματος αραιώσης στη διεπιφάνεια στόχου-υποδοχέα (θερμομηχανικό φαινόμενο) και
- Απόσπαση του υλικού από το υπόστρωμα, πτήση στον αέρα και σχηματισμό της εναπόθεσης στην επιφάνεια υποδοχής.

Το πρώτο στάδιο αρχίζει με τον παλμό, διαρκεί χρόνο μικρότερο ή ίσο με 10^{-12} s (ps), και εξελίσσεται με τον ίδιο τρόπο, είτε το υλικό είναι συμπαγής στόχος, είτε λεπτή επίστρωση. Το δεύτερο στάδιο αρχίζει με τη λήξη του παλμού και εξελίσσεται σε χρόνο περίπου 10 ps [2].

I. Αλληλεπίδραση της δέσμης λέιζερ με το υλικό του στόχου

Με τη δράση του παλμού, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του υλικού, εντός του βάρους οπτικής απορρόφησης l , απορροφούν ενέργεια μέσω κρούσεων και διεγείρονται. Η διαδικασία αποδιέγερσης εξελίσσεται σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση, περιγράφεται μέσω δύο ανταγωνιστικών διαδικασιών για τα διεγερμένα ηλεκτρόνια που είναι, η βαλλιστική κίνηση προς βαθύτερα τμήματα του υλικού (l_b) με ταχύτητες της τάξεως 10^6 m/s (εικόνα 2.1.3) και, οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ τους [3].



Εικόνα 2.1.3: Η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων αμέσως μετά τη διέγερση με λέιζερ υπερβραχείας διάρκειας.

Η διαδικασία των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων μεταξύ τους συνεχίζεται, για χρόνους της τάξεως εκατοντάδων fs, έως ότου τα διεγερμένα ηλεκτρόνια φτάσουν σε ισορροπία και αποκτήσουν θερμοκρασία T_e (θερμοποίηση ηλεκτρονίων). Η κατανομή των ηλεκτρονίων στις διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις περιγράφονται από την κατανομή Fermi-Dirac και η

θερμοκρασία τους T_e , διαφέρει σημαντικά από τη θερμοκρασία του πλέγματος T_l , για το πρώτο αυτό χρονικό διάστημα (≤ 1 ps).

Λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας ηλεκτρονίων-πλέγματος, ξεκινά η δεύτερη φάση, όπου τα θερμοποιημένα ηλεκτρόνια με ταχύτητα μικρότερη από αυτή των βαλλιστικών ηλεκτρονίων, 10^4 m/s, συγκρούονται με τα άτομα του στερεού στο πλέγμα και μεταφέρουν την ενέργεια τους σε αυτό, με μορφή φωνονίων (δηλ. ταλαντώσεων του πλέγματος). Η προσφερόμενη ενέργεια μετατρέπεται, μέσω των δονήσεων του πλέγματος σε θερμότητα, σε μεγαλύτερη κλίμακα χρόνου (1-10 ps) και ρυθμό που εξαρτάται από το μέτρο σύζευξης ηλεκτρονίων-φωνονίων, με αποτέλεσμα τη θέρμανση του υλικού στο σημείο τήξης T_m , εάν η ενέργεια είναι αρκετή.

Η κίνηση των ηλεκτρονίων με θερμοκρασία T_e , στο βάθος διάχυσης και η μεταφορά θερμότητας, έως ότου επέλθει θερμική ισορροπία με το πλέγμα, περιγράφεται από το μοντέλο δύο θερμοκρασιών (two temperature model).

Στο πλαίσιο αυτού του μοντέλου, το σύνολο των ηλεκτρονίων και το πλέγμα αντιμετωπίζονται ως δύο διακριτά υποσυστήματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετική θερμοκρασία T_e και T_l , αντίστοιχα. Οι τιμές θερμοκρασίας, ως συνάρτηση του χρόνου και του χώρου, περιγράφονται από τις αντίστοιχες μονοδιάστατες εξισώσεις θερμικής αγωγιμότητας:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} K_e \left(\frac{\partial T_e}{\partial x} \right) - g(T_e - T_l) + S(z, t) \quad 2.1$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} K_l \left(\frac{\partial T_l}{\partial x} \right) + g(T_e - T_l) \quad 2.2$$

$$S = I_o(t) A \alpha \exp(-ad) \quad 2.3$$

όπου η z είναι η κάθετη στην επιφάνεια του στόχου διεύθυνση, ρ , C , K , T είναι η πυκνότητα, η ειδική θερμότητα, η θερμική αγωγιμότητα και η θερμοκρασία των δύο υποσυστημάτων.

Οι εξισώσεις αυτές συνδέονται με τον όρο S που εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας των δύο υποσυστημάτων και μια σταθερά αλληλεπίδρασης g , η οποία ανακλά το μέτρο της σύζευξης ηλεκτρονίων- φωνονίων.

Στην εξίσωση 2.3, $I_o(t)$ είναι η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης λέιζερ, η οποία υπόκειται στο νόμο Beer-Lambert στο πάχος της επίστρωσης d , $A=I-R$ η επιφανειακή διαπερατότητα και α ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού.

II. Δημιουργία ελαστικών κυμάτων

Η κατευθυνόμενη μεταφορά ύλης, που συνοδεύει την ακτινοβόληση του στόχου στη μέθοδο LIFT, από την επιφάνεια δότη στην επιφάνεια υποδοχής, δεν ερμηνεύεται μόνο από τη θέρμανση και τήξη του υλικού, που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Η απόσπαση του υλικού είναι το αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας και πίεσης που συμβαίνει, στη σταθερού όγκου περιοχή ακτινοβόλησης.

Συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση λεπτών επιστρώσεων (thin film) με λέιζερ υπερταχείας διάρκειας, στους οποίους η διάρκεια του παλμού είναι μικρότερη από τον τυπικό χρόνο της θερμικής αποδιέγερσης, η ταχεία απορρόφηση ενέργειας και η απότομη αύξηση θερμοκρασίας και πίεσης, οδηγεί στη δημιουργία κυμάτων συμπίεσης στο ακτινοβολούμενο υλικό [4].

Το επαγόμενο από το λέιζερ κύμα συμπίεσης, συνοδεύεται από ένα κύμα αραιώσης που διαδίδεται προς την διεπιφάνεια στόχου-υποστρώματος, όπου αναπτύσσεται τάση εφελκυσμού μεγαλύτερη από την αντοχή του υλικού, με αποτέλεσμα την απόσπαση του υλικού στην περιοχή ακτινοβόλησης [5].

Η συνθήκη για την δημιουργία των κυμάτων συμπίεσης είναι:

$$\tau_p < \tau_s \sim \frac{l}{c_s} \quad 2.4$$

όπου τ_s ο απαιτούμενος χρόνος για την ομαδική κίνηση των ατόμων και των μορίων μέσα στον όγκο απορρόφησης, l το βάθος διείσδυσης του λέιζερ και c_s η ταχύτητα του ήχου στο ακτινοβολούμενο υλικό [5].

Η εξίσωση που περιγράφει τη δυναμική της μετατόπισης του πλέγματος u , λόγω των ελαστικών κυμάτων είναι [2]:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = E_1 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - E_2 k_e \frac{\partial T_1}{\partial x} + 2\Lambda(T_e \frac{\partial T_e}{\partial x}) \quad 2.5$$

όπου ρ η πυκνότητα του υλικού, k_e ο συντελεστής γραμμικής διαστολής. Οι σταθερές E_1 και E_2 ορίζονται από το συντελεστή ελαστικότητας Young (E) και την αναλογία Poisson (ν):

$$E_1 = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad \text{και} \quad E_2 = \frac{E}{1-2\nu} \quad 2.6$$

Η παράμετρος Λ προσδιορίζει την σχέση μεταξύ της πίεσης p_e και τη θερμοκρασία T_e των ηλεκτρονίων.

$$p_e = \Lambda T_e^2 \quad 2.7$$

$$\Lambda = \frac{\pi^2 N_e k_B}{3T_F} \quad 2.8$$

όπου N_e , T_B και k_B η πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων, η θερμοκρασία Fermi και η σταθερά Boltzmann αντίστοιχα.

Επειδή ο σχηματισμός ελαστικών κυμάτων πίεσης επηρεάζει το κατώφλι και τη δυναμική της θέρμανσης και τήξης των υλικών, η εξίσωση 2.2 παίρνει την μορφή:

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = +g(T_e - T_l) - \frac{C_l \eta}{k_e} \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x} \quad 2.9$$

με το θερμομηχανικό παράγοντα

$$\eta = \frac{3Gk_e^2 T_e}{C_l} \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x} \quad \text{και} \quad G = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad 2.10$$

Οι εξισώσεις 2.1, 2.5, 2.9 περιγράφουν συνολικά τη διαδικασία θέρμανσης και τήξης σε στερεά δείγματα που ακτινοβολούνται με συνθήκες δημιουργίας ισχυρών κυμάτων πίεσης, όπως την περίπτωση LIFT και έχειδειχτεί ότι ερμηνεύουν ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα [2].

2.1.2 Ανασκόπηση της μεθόδου LIFT

Η τεχνική LIFT προτάθηκε, για πρώτη φορά, από την ομάδα του J. Bohandy το 1986 [6], για την μεταφορά χαλκού σε υπόστρωμα Si, και πραγματοποιήθηκε με λέιζερ διηγεμένων διημερών (ArF, $\lambda = 193$ nm, $\tau = 14$ ns). Διαπιστώθηκε η ύπαρξη κατωφλίου ενέργειας για την μεταφορά του υλικού, το οποίο αυξάνει με το πάχος του στόχου, ενώ καλύτερης ποιότητας εναποθέσεις επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας λεπτές επιστρώσεις και χαμηλές τιμές ενέργειας.

Αν και η μέθοδος αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την μεταφορά μετάλλων [7,8], γρήγορα επεκτάθηκε και σε άλλα υλικά όπως, οξειδία μετάλλων [9], ημιαγωγοί [10], υπεραγωγοί [11] και πολυμερή [12]. Στις περισσότερες από τις εργασίες αυτές, παρουσιάζονται παραμετρικές μελέτες της ποιότητας των εναποθέσεων, ως συνάρτηση της απόστασης στόχου υποστρώματος, πάχος στόχου, αριθμού παλμών και τονίζεται ο σημαντικός ρόλος της πυκνότητας ενέργειας στο στόχο [13]. Οι D.A. Willis και V. Grosu [14] πρότειναν ότι, με προσεκτικό έλεγχο της πυκνότητας ενέργειας, υλικά όπως Ni και Al είναι δυνατό να μεταφερθούν ως κηλίδα τηγμένου υλικού με διαστάσεις περίπου 3 μm .

Η ομάδα T. Sano και H. Yamada [13], παρατήρησε ότι όταν οι επιφάνειες δότη και υποδοχέα βρίσκονται σε επαφή (conduct mode LIFT), οι παραγόμενες εναποθέσεις διαθέτουν βέλτιστη μορφολογία, από άποψη πλήθους των σωματιδίων γύρω από την κύρια εναπόθεση.

Από τα πειραματικά ευρήματα της υπάρχουσας βιβλιογραφίας, εξάγεται σαφώς το συμπέρασμα ότι η μορφολογία των εναποθέσεων εξαρτάται από το πάχος της επίστρωσης του στόχου. Για πολύ λεπτούς στόχους το ακτινοβολούμενο υλικό μεταφέρεται με μορφή σταγονιδίων στο υπόστρωμα υποδοχής [14,15], ενώ για παχιές επιστρώσεις η φωτοαποδόμηση είναι πιο εκρηκτική, με αποτέλεσμα το θρυμματισμό του στόχου [16].

Για την βέλτιστη μεταφορά θερμικώς ευαίσθητων υλικών, τα οποία ενδέχεται να αποδομούνται με έκθεση στην ακτινοβολία λέιζερ, όπως πολυμερών ή βιολογικών μακρομορίων και υλικών οργανισμών, προτάθηκε η εισαγωγή ενός ενδιάμεσου υλικού, μεταξύ στόχου και υποστρώματος (Dynamic Release Layer-DRL), το οποίο είναι διαφορετικό από αυτό που πρόκειται να εναποθεθεί. Η μέθοδος συναντάται στη βιβλιογραφία με τον όρο DRL-LIFT [17] και η αξιολόγηση διαφορετικών υλικών, ως ενδιάμεσα προστατευτικά στρώματα, όπως μέταλλα [18], υδρογονωμένο πυρίτιο [19] και πολυμερή [20,21], έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης κατά τα τελευταία χρόνια. Μειονέκτημα αποτελεί η επιμόλυνση των εναποθέσεων από στοιχεία του προστατευτικού στρώματος, τα οποία δεν εξαχνώνονται με το λέιζερ. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε με ιδιαίτερη επιτυχία από τον P. Sera και τους συνεργάτες του [22] η μεταφορά μικροσυστοιχιών DNA χρησιμοποιώντας λέιζερ XeCl (308 nm) και από την ομάδα T. Mito και λοιποί [23] η μεταφορά πολυμερών με λέιζερ KrF.

Πρόσφατα, η ομάδα R. Fardel κ. ά. από την Ελβετία [24] δημοσίευσε την ταυτόχρονη εναπόθεση όλων των στοιχείων για μια οργανική φωτοδιόδο (LED) - διστρωματικός στόχος από πολυμερές/μέταλλο σε υπόστρωμα ITO - χρησιμοποιώντας ένα μόνο παλμό από λέιζερ XeCl. Ως προστατευτικό στρώμα χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές triazene, το οποίο παρουσιάζει έντονη απορρόφηση στο UV και διασπάται ολοκληρωτικά, ακόμα και σε πολύ χαμηλές ενέργειες.

Παραλλαγή της μεθόδου LIFT είναι η μέθοδος απευθείας εγγραφής με παλμικό λέιζερ υποβοηθούμενη από μήτρα (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation-Direct Writing, MAPLE-DW). Εμφανίστηκε ώστε να καλύψει την αδυναμία της μεθόδου για την εναπόθεση υλικών με μεγάλο μοριακό βάρος και ασθενείς ή φωτοδιασπώμενους χημικούς δεσμούς [25].

Οι διαφορές της τεχνικής MAPLE-DW σε σχέση με την μέθοδο LIFT, εντοπίζονται στη διαφορετική προετοιμασία του στόχου και στην διαφορετικού τύπου αλληλεπίδραση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, οι στόχοι για τη μέθοδο MAPLE-DW παρασκευάζονται με την περιδίνηση μίγματος του προς εναπόθεση υλικού με κατάλληλο διαλύτη (μήτρα). Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασίες πήξης του διαλύτη, προς τη δημιουργία στερεού υλικού. Η προσπίπτουσα στο στόχο ακτινοβολία, προκαλεί την φωτοαποδόμηση του διαλύτη και την εναπόθεση του διαλυόμενου υλικού σε υπόστρωμα υποδοχής.

Η τεχνική MAPLE-DW αναπτύχθηκε στο τέλος της δεκαετίας του '90, στο εργαστήριο Naval Research Laboratory (HΠΑ) με την επιτυχή εναπόθεση διαφόρων υλικών όπως Ag, BaTiO₃ (BTO), SrTiO₃ (STO) και Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) [26], τα οποία είναι κατάλληλα για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων και χημικών αισθητήρων [27,28]. Αργότερα,

εφαρμόστηκε με επιτυχία για την παραγωγή μικροστοιχείων οθόνης υψηλής ανάλυσης [29] μπαταριών ιόντων λιθίου [30] και ηλιακών στοιχείων κυψελίδων [31].

Πίνακας 2.1.1: Υλικά που έχουν αναπτυχθεί με τη μέθοδο LIFT με ns λέιζερ.

Κατηγορία	Υλικό
Μέταλλα	Al [32], Cu [33], Au [32,33], V [10], Cr [10], Ni [13], Ti [10], Sn [10], Pd [34], W [35]
Οξείδια	In ₂ O ₃ [9], BaTiO ₃ [36,26], Y ₃ FeO ₁₂ [26], SrTiO ₃ [26], Y ₂ O ₃ [29], MgO ₂ [37], Ag ₂ O [37], V ₂ O ₅ [38] GdGaO [39], Yb:YAG [39]
Ημιαγωγοί	Ge [10]
Υπεραγωγοί	YBaCuO [11], BiSrCaCuO [11]
Άνθρακας	C [30]
Μαγνητικά	LiCoO ₂ [30]
Ετεροδομές	Ge/Se [40], Au/PFO [41], Al/PFN [42]
Πολυμερή	PMMA [43,44,45], polythiophene [46]
Βιολογικά	Mammalian cell [47], fungi [48], liposome [49]

Αρχικά, τα λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα LIFT είναι βραχείας διάρκειας παλμού (nanosecond) και με μήκη κύματος που εκτείνονται από το εγγύς υπέρυθρο (NIR) και το ορατό (Nd:YAG στη θεμελιώδη και την δεύτερη αρμονική στα 1064 nm, 532 nm αντίστοιχα) έως το υπεριώδες, με έμφαση στα λέιζερ διεγερμένων διμερών (XeCl:308 nm, KrF:248 nm, ArF:193 nm). Στον πίνακα 2.1.1 παρουσιάζεται ένα δείγμα των υλικών αυτών, αποδεικνύοντας ταυτόχρονα την ευελιξία της μεθόδου.

Σε επέκταση της τεχνικής, μελετήθηκε επίσης η χρήση συστημάτων λέιζερ με υπερβραχεία διάρκεια παλμού (picosecond και femtosecond) για την ανάπτυξη υλικών. Αυτό ξεκίνησε με στόχο την παραγωγή δομών με πολύ μικρές διαστάσεις και υψηλή χωρική διακριτική ανάλυση. Επιπλέον, λόγω του περιορισμού των ανεπιθύμητων θερμικών φαινομένων και του μικρού κατωφλίου ενέργειας για τη μεταφορά, γίνεται εφικτή η εναπόθεση μικροστοιχείων ευπαθών υλικών, τα οποία διατηρούν τις λειτουργικές τους ιδιότητες.

Από τους νόμους διάχυσης θερμότητας σε στερεό, προκύπτει ότι το μήκος θερμικής διάχυσης l_d παρέχεται από την εξίσωση:

$$l_d = \sqrt{\pi D \tau} \quad [m] \quad 2.11$$

όπου D είναι ο συντελεστής θερμικής διάχυσης και τ είναι ο χρόνος δράσης του λέιζερ (διάρκεια παλμού). Ο συντελεστής θερμικής διάχυσης είναι:

$$D = \frac{K}{\rho C_v} \quad [m^2s^{-1}] \quad 2.12$$

όπου ρ η πυκνότητα του στόχου, K η θερμική αγωγιμότητα και C_v η ειδική θερμότητα του υλικού του στόχου. Σύμφωνα με την σχέση 2.11, η χρήση λέιζερ με βραχύτερους παλμούς τ προσφέρει μικρότερο μήκος θερμικής διάχυσης (l_d) κατά τη διάρκεια της δράσης του παλμού και κατά συνέπεια περιορισμένο θερμικά όγκο.

Πειράματα εναποθέσεων με λέιζερ υπερβραχείας διάρκειας παλμού έχουν πραγματοποιηθεί σε περιορισμένο αριθμό υλικών (πίνακας 2.1.2). Παρά τα αναμενόμενα, οι μικρότερες διαστάσεις των παραγόμενων εναποθέσεων, με παλμούς υπερβραχείας διάρκειας, είναι μόλις στο μισό των διαστάσεων των δομών που έχουν αναπτυχθεί με λέιζερ βραχείας διάρκειας. Το μικροστοιχείο ($FeSi_2$) με τις μικρότερες διαστάσεις που έχει εναποτεθεί με nanosecond λέιζερ έχει διαστάσεις από 500 έως 700 nm [50], ενώ με fs λέιζερ είναι 300 nm, το οποίο έχει επιτευχθεί για τη μεταφορά Cr πάχους 30 nm, χρησιμοποιώντας Ti:sapphire λέιζερ ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 130$ fs) [51]. Πειράματα εναποθέσεων με λέιζερ υπερβραχείας διάρκειας παλμού έχουν πραγματοποιηθεί με επιτυχία για βιολογικά υλικά. Η I. Zergioti και η ομάδα της το 2005 [52] δημοσίευσαν την μεταφορά βιολογικών υλικών (DNA, πρωτεΐνες), χωρίς τη βοήθεια μεταφέρουσας μήτρας, που οι άλλες μέθοδοι απαιτούν. Οι παραγόμενες δομές έχουν διάμετρο 50 μ m και διατηρούν τις βιολογικές ιδιότητες τους, μετά τη μεταφορά στο υπόστρωμα γυαλιού. Για την κατανόηση του φαινομένου μεταφοράς και των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα, με σκοπό τη βελτιστοποίηση των διεργασιών LIFT, απαιτούνται συστηματικές μελέτες και αυτές πραγματοποιείται είτε: α) με τεχνικές ανάλυσης της δομής και των ιδιοτήτων των παραγόμενων υλικών ή β) με τεχνικές παρακολούθησης της διαδικασίας.

Χαρακτηρισμός των υλικών επιτελείται συνήθως με τεχνικές όπως ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM), περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Rays Diffraction-XRD), μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (Transmission Electron Microscopy-TEM), φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL), ηλεκτροφωταύγειας (EL) και φασματοσκοπία Raman, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες για τη στοιχειομετρία, ηλεκτρονιακή δομή, κρυσταλλική δομή καθώς και μακροσκοπικά επιφανειακά χαρακτηριστικά.

Στη δεύτερη κατηγορία εντάσσονται τεχνικές που βασίζονται σε πειράματα άντλησης-ανίχνευσης (pump-probe) και επιτρέπουν την άμεση παρακολούθηση (in situ/ on line) της δυναμικής της απομάκρυνσης του υλικού από το στόχο και της πτήσης του προς την επιφάνεια υποδοχής. Τέτοιες είναι η χρονικά αναλυόμενη στροβοσκοπική μικροσκοπία, απεικόνιση σκοτεινού πεδίου Schlieren, φασματοσκοπία φθορισμού επαγόμενου από λέιζερ και συμβολομετρικές μέθοδοι [8]. Μέσω αυτών των μεθόδων έχει περιγραφεί ο τρόπος διάδοσης των κυμάτων διαταραχής και των θραυσμάτων του υλικού και έχει καθοριστεί ο ρυθμός αυτής της εκτόνωσης.

Πίνακας 2.1.2: Υλικά που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT χρησιμοποιώντας λέιζερ υπερβραχείας διάρκειας παλμού.

Υλικό	Λέιζερ	Έτος	Αναφορά
Al	Ti:sapphire, $\lambda=1053\text{nm}$, $\tau=2-3.6\text{ ps}$	1999	53
Au/Sn	Ti:sapphire, $\lambda=775\text{nm}$, $\tau=0.1-8\text{ ps}$	2000	54
Au	Ti:sapphire, $\lambda=400\text{nm}$, $\tau=150\text{fs}$	2003	56
	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=110\text{fs}$	2007	60
	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=200\text{fs}$	2008	61
Cr	KrF excimer laser, $\lambda=248\text{nm}$, $\tau=450\text{fs}$	2003	57
	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=110\text{fs}$	2006	51
	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=110\text{fs}$	2008	58
	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=200\text{fs}$	2008	61
Cu	Ti:sapphire, $\lambda=775\text{nm}$, $\tau=150\text{ fs}$	2006	59
Zn	KrF excimer laser, $\lambda=248\text{nm}$, $\tau=450\text{fs}$	2007	62
	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=200\text{fs}$	2008	61
Ti	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=150\text{fs}$	2011	63
YIG	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=130\text{fs}$	2012	64
GdGaO	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=130\text{fs}$	2008	65
In ₂ O ₃	KrF excimer laser, $\lambda=248\text{nm}$, $\tau=450\text{fs}$	2002	55
ZnO	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=130\text{fs}$	2011	66
TiO ₂	KrF excimer laser, $\lambda=248\text{nm}$, $\tau=450\text{fs}$	2012	67
	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=150\text{ fs}$	2010	68
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=140\text{ fs}$	2011	69
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ /Au/ ZnS ₂ -SiO ₂ /Au	Ti:sapphire, $\lambda=800\text{nm}$, $\tau=140\text{ fs}$	2012	70
DNA, πρωτεΐνες	KrF excimer laser, $\lambda=248\text{nm}$, $\tau=450\text{fs}$	2005	52

Οι ταχύτητες διάδοσης των εκτινασόμενων υμενίων που έχουν εξαχθεί, για τις επιστρώσεις που αποδομούνται με την τεχνική LIFT και λέιζερ βραχείας διάρκειας παλμού και υπέρυθρης εκπομπής [71,44], είναι της τάξεως της ταχύτητας του ήχου (340 m/s), σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και ο χρόνος αποχώρησης του ακτινοβολούμενου τμήματος του στόχου κυμαίνονται από 35 ns έως 1.5 μs . Τόσο οι μετρούμενες ταχύτητες, όσο και η χρονική στιγμή της εμφάνισης του εκτοπιζόμενου υλικού, παρουσίασαν εξάρτηση από την πυκνότητα ενέργειας του παλμού αποδόμησης. Το 2009, η ομάδα K.S. Kaur και λοιποί, μελέτησε την εκτόνωση στόχων από GdGaO και Yb:YAG, με διαφορετικό πάχος και

διαφορετικό στρώμα DRL υπό διαφορετικές ενέργειες ακτινοβολήσης κατά την διαδικασία LIFT με λέιζερ XeCl ($\lambda = 308$ nm, $\tau = 30$ ns), μέσω απεικόνισης σκοτεινού πεδίου [72].

Αντίστοιχες μελέτες για πειράματα LIFT με λέιζερ υπερβραχείας διάρκειας παλμού, αναδεικνύουν φαινόμενα διάδοσης ελαστικών κυμάτων στο υλικό ακτινοβολήσης. Η ταχύτητα διάδοσης που μετρήθηκε από την ομάδα K.T. Gahagan [73] (χρησιμοποιώντας συμβολομετρική ανάλυση συχνοτήτων- interferometric microscopy) κατά την ακτινοβολήση επιστρώσεων Al με λέιζερ Ti:sapphire ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 130$ fs) είναι της τάξεως 5 km/s, η οποία αντιστοιχεί σε πίεση 30-50 kbar. Λίγο αργότερα, η ομάδα της I. Zergioti [52] μέσω της στροβοσκοπικής τεχνικής Schlieren, πέτυχε τον προσδιορισμό των ταχυτήτων εκτίναξης των υλικών Cr και DNA (460 και 530 m/s αντίστοιχα) υπό συνθήκες ακτινοβολήσης LIFT με λέιζερ υπεριώδους εκπομπής (KrF, $\lambda = 248$ nm $\tau = 500$ fs). Η κατευθυντικότητα του εκτινασσόμενου υλικού ήταν αρκετά υψηλή (γωνία διασποράς $2-3^\circ$), φαινόμενο που δεν παρατηρήθηκε κατά τη διαδικασία αποδόμησης με χρήση παλμών βραχείας διάρκειας (ns), με τους οποίους παρατηρήθηκε σημαντικά υψηλότερη διασπορά.

Παράλληλα με το χαρακτηρισμό των αναπτυσσόμενων δομών και τις μελέτες με απεικονιστικές μεθόδους, οι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση των επιστρώσεων στην τεχνική LIFT, έχουν προσεγγιστεί μέσω θεωρητικών μοντέλων. Σύμφωνα με αυτά, ο μηχανισμός αποδόμησης και μεταφοράς με τη χρήση λέιζερ βραχείας διάρκειας, σχετίζεται με την υδροδυναμική ροή του ακτινοβολούμενου στόχου, η οποία λόγω της πίεσης ατμών στη διεπιφάνεια στόχου-υποστρώματος, όταν το υλικό φτάσει τη θερμοκρασία τήξης [74,14]. Το πρόσφατο μοντέλο των T.C. Röder και J.R. Köhler [75], προβλέπει σωστά και επιβεβαιώνει την πειραματική τιμή ενέργειας κατωφλίου για αποδόμηση, καθώς και την χρονική στιγμή της απομάκρυνσης του υλικού (Νικέλιο-Ni) από το στόχο.

Σε σχέση με την εφαρμογή παλμών υπερβραχείας διάρκειας για πειράματα LIFT, μια πρόσφατη θεωρητική μελέτη, χρησιμοποιώντας στοιχεία της θερμοδυναμικής και θερμομηχανικής θεωρίας [2], ερμηνεύει τη διαφορετική μορφολογία των μεταλλικών δομών (Cr, Zn, Au), που έχουν εναποτεθεί με Ti:Sapphire λέιζερ ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 130$ fs).

Οι τελευταίες τάσεις της μεθόδου LIFT είναι η εναπόθεση πολυστρωματικών επικαλύψεων όπως Al/PFN (Polyfluorene) [42] και $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{Au}/\text{ZnS}_2\text{-SiO}_2/\text{Au}$ [70] για την ανάπτυξη λειτουργικών διατάξεων, όπως πολυμερικές φωτοдиодοι και μνήμες τυχαίας προσπέλασης (RAM), αντίστοιχα. Με επιτυχία εξελίσσεται επίσης η έρευνα για την ανάπτυξη συστοιχιών αισθητήρων τύπου χωρητικότητας, για την ανίχνευση βιολογικών υλικών [76,77]. Η αναβάθμιση της μεθόδου, χρησιμοποιώντας προηγμένες τεχνικές διαμόρφωσης των παλμών λέιζερ, αποτελεί επίσης περιοχή με δυναμική προοπτική. Η εφαρμογή χωρικά διαμορφωμένων παλμών λέιζερ [78,58] και στόχων που έχουν υποστεί μηχανική επεξεργασία πριν την ακτινοβολήση με το λέιζερ [66], αποτελούν παραδείγματα πειραμάτων που στοχεύουν στον έλεγχο της μορφολογίας των εναποτιθέμενων δομών και την ανάπτυξη συστοιχιών με απόλυτα καθορισμένα όρια.

Σε αυτή την κατεύθυνση, για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκαν από την ομάδα μας, δύο παλμοί ίσης ενέργειας και ελεγχόμενης χρονικής διαφοράς (0-10 ps), για την εναπόθεση μετάλλων, ως πιλοτική εφαρμογή χρονικά διαμορφωμένων παλμών στην μέθοδο LIFT. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν δημοσιευθεί στην αναφορά 61 και αναλύονται στην ενότητα 2.3.

2.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΣΥΣΤΟΙΧΙΩΝ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ZnO

Στα πειράματα που περιγράφονται στην παρούσα ενότητα ως στόχος χρησιμοποιείται επίστρωση Zn πάχους 40 nm σε υπόστρωμα χαλαζία (SiO_2 -Quartz), η οποία πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο sputtering, ενώ το πυρίτιο Si(100) αποτελεί την επιφάνεια υποδοχής του μεταφερόμενου Zn. Το σύστημα στόχου-υποδοχέα, σε απόσταση 100 μm μεταξύ τους, τοποθετείται σε θάλαμο χαμηλού κενού, ο οποίος αντλείται με τη βοήθεια μηχανικής αντλίας σε πίεση 10^{-2} mbar. Στην ενότητα 6.1.2 περιγράφεται σε λεπτομέρεια η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.

Ως πηγή λέιζερ χρησιμοποιήθηκε λέιζερ υπεριώδους εκπομπής και υπερβραχείας διάρκειας παλμού (KrF laser, $\lambda = 248$ nm και $\tau = 450$ fs), με πυκνότητα ενέργειας ίση με το ενεργειακό κατώφλι μεταφοράς του Zn (170 mJ/cm²). Οι διαστάσεις της δέσμης laser πάνω στο υλικό-στόχο ρυθμίστηκαν, μέσω μεταβλητού διαφράγματος σε ορθογώνιο σχήμα διαστάσεων από 5×5 έως 30×30 μm^2 . Η χρήση μεγαλύτερων ενεργειών έχει ως αποτέλεσμα τον θρυμματισμό της επίστρωσης. Για τη μεταφορά ενός μικροστοιχείου (pixel), χρησιμοποιείται ένας παλμός.

Για τη χημική επεξεργασία των συστοιχιών Zn προς σχηματισμό συστοιχιών από νανοράβδους ZnO (εικόνα 2.1), χρησιμοποιείται μίγμα από 80 mL διαλύματος ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$) συγκέντρωσης 0.02 M, με 2.5 mL αμμωνία (NH_3 , 28% w/w). Το pH του τελικού διαλύματος είναι 10.3. Οι συστοιχίες Zn εμβαπτίζονται για έξι ώρες στο διάλυμα αντίδρασης, το οποίο διατηρείται σε θερμοκρασία 90 °C.

Η μορφολογία των αναπτυσσόμενων συστοιχιών μελετήθηκε με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM). Η κρυσταλλική δομή και οι οπτικές ιδιότητες εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X και φασματοσκοπία φωταύγειας (PL) σε θερμοκρασία δωματίου, αντίστοιχα.

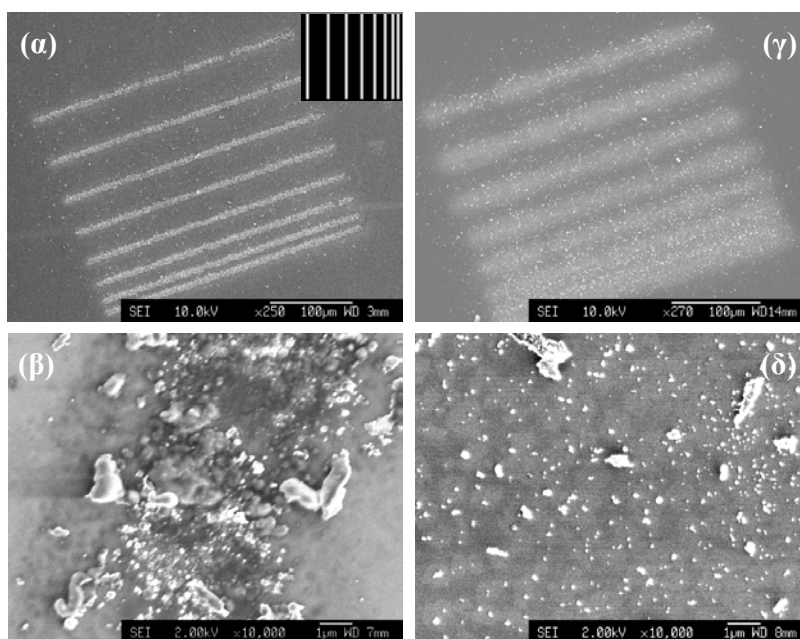
2.2.1 Ανάπτυξη συστοιχιών ψευδαργύρου (Zn) στο κενό και στον αέρα με τη μέθοδο LIFT

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, στόχος της ενότητας αυτής είναι η μελέτη των χαρακτηριστικών των νανοράβδων ZnO που αναπτύσσονται με τη προτεινόμενη μέθοδο, σε εντοπισμένες θέσεις επιφανειών με επίπεδη γεωμετρία.

Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν μια σειρά από διαφορετικής πολυπλοκότητας και ανάλυσης σχήματα Zn, χρησιμοποιώντας διαφορετικές μονάδες εναπόθεσης, υπό συνθήκες κενού ή αέρα και αξιολογήθηκε ο ρόλος αυτών των παραμέτρων, στην ποιότητα (μορφολογία και κρυσταλλικές ιδιότητες) των παραγόμενων δομών Zn καθώς και στις δομές των νανοράβδων ZnO που ακολουθούν.

Η εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) αποκάλυψε ότι η παρουσία αέρα μεταξύ της επιφάνειας του στόχου και του υποδοχέα παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των πρόδρομων δομών Zn, καθώς και στις διάδοχες δομές ZnO.

Στην εικόνα 2.2.1 δίνονται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από δομή ψευδαργύρου που έχει εναποτεθεί στο κενό και στον αέρα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο LIFT. Είναι εμφανές ότι, το σχήμα που έχει εναποτεθεί στο κενό (εικόνα 2.2.1α) αναπαράγει πιστά και με ευκρίνεια το “σχήμα εισόδου”, ενώ το αντίστοιχο που έχει δημιουργηθεί παρουσία αέρα (ατμοσφαιρική πίεση) εμφανίζεται με ασαφή όρια, αν και εξακολουθεί να αναπαράγει το “σχήμα εισόδου” (εικόνα 2.2.1γ).

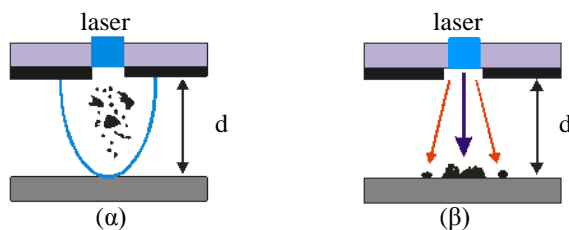


Εικόνα 2.2.1: Σχήματα Zn που αναπτύχθηκαν με τη τεχνική LIFT (KrF λέιζερ) σε υπόστρωμα Si(100) (α), (β) στο κενό (γ), (δ) στον αέρα. Η δομή αποτελείται από σύνολο γραμμών που έχουν εναποτεθεί χρησιμοποιώντας δέσμη λέιζερ με διαστάσεις $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών γραμμών μειώνεται από $60 \mu\text{m}$ σε $10 \mu\text{m}$. Ένθετο: Σχήμα εισόδου για την ελεγχόμενη από υπολογιστή μεταφορά.

Όπως προκύπτει από τις εικόνες αυτές, το εύρος των μικροστοιχείων της εναπόθεσης που αναπτύχθηκε στο κενό είναι ίσο με τις διαστάσεις της δέσμης ($10 \mu\text{m}$), δηλαδή 1:1 μεταφορά, ενώ το αντίστοιχο εύρος για την περίπτωση μεταφοράς στον αέρα είναι $30 \mu\text{m}$. Για απόσταση (d) $100 \mu\text{m}$ ανάμεσα στην επιφάνεια του στόχου και του υποδοχέα και διαστάσεις δέσμης $10 \mu\text{m}$ (σχήμα 2.2.2), η γωνιακή απόκλιση του μεταφερόμενου υλικού υπολογίζεται περίπου 0°

και 4° για το κενό και τον αέρα, αντίστοιχα. Η τιμή αυτή είναι σε καλή συμφωνία με την τιμή γωνιακής απόκλισης 3° , που έχει προσδιοριστεί κατά τη διαδικασία LIFT του InO_x σε ατμοσφαιρική πίεση [55].

Παρόλο που η εκτόξευση υλικού είναι έντονα κατευθυνόμενη, ένα μικρό ποσοστό του εναποτίθεται εκτός της κυρίως ακτινοβολούμενης περιοχής. Το υλικό αυτό εμφανίζεται στην εικόνα 2.2.1α με τη μορφή λευκών κηλίδων.

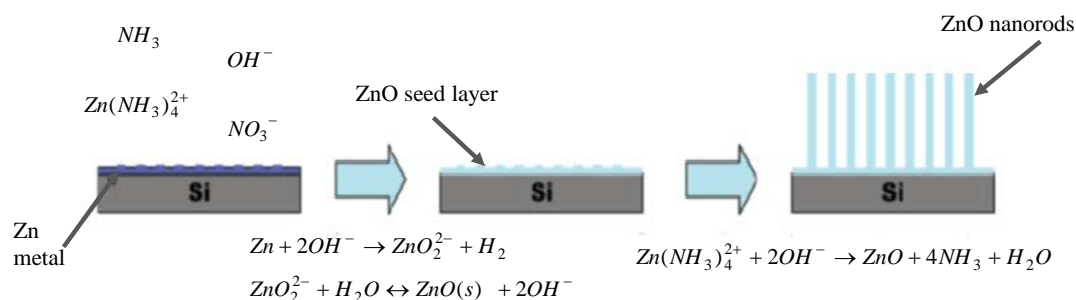


Εικόνα 2.2.2: Σχηματική απεικόνιση της απευθείας μεταφοράς μονάδας εναπόθεσης Zn με τη μέθοδο LIFT (α) στον αέρα και (β) στο κενό.

Μεγαλύτερης μεγέθυνσης είδωλα των εναποτιθέμενων σχημάτων δίνονται στις εικόνες 2.2.1β και 2.2.1δ. Σωματίδια με διαστάσεις μεγαλύτερες από $1 \mu\text{m}$ είναι ευδιάκριτα και στις δύο περιπτώσεις, πιθανότατα προϊόντα θρυμματισμού του υμενίου Zn, κατά την ακτινοβολήση του [79]. Επιπλέον, η εικόνα του δείγματος που έχει εναποτεθεί στον αέρα αναδεικνύει την ύπαρξη σωματιδίων με διαστάσεις 10-100 nm, υποδεικνύοντας ότι το μεταφερόμενο υλικό δεν εναποτίθεται ως συνεχές υλικό, αλλά ως διασπορά νανο- και μικρο-σωματιδίων επί της επιφάνειας.

2.2.2 Ανάπτυξη συστοιχιών νανοράβδων ZnO

Την εναπόθεση των συστοιχιών Zn, ακολουθεί η χημική τους επεξεργασία για το σχηματισμό συστοιχιών ZnO υπό μορφή νανοράβδων.



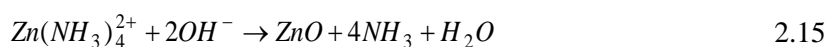
Εικόνα 2.2.3: Μηχανισμός ανάπτυξης νανοράβδων ZnO σε επίστρωση Zn [1].

Η έναρξη της ανάπτυξης των νανοράβδων ZnO στην επίστρωση ψευδαργύρου περιλαμβάνει την οξειδωση του μεταλλικού Zn στο διάλυμα, προς σχηματισμό

υδατοδιαλυτών ιόντων ZnO_2^{2-} . Τα ιόντα αυτά στη συνέχεια αντιδρούν με το νερό σχηματίζοντας ένα συνεχές στρώμα ZnO, σε στερεή φάση, στις περιοχές που αρχικά είχε εναποτεθεί ο ψευδάργυρος (αντιδράσεις 2.13, 2.14) [1]:



Η περαιτέρω ανάπτυξη νανοράβδων ZnO, στο στρώμα ZnO, εξελίσσεται μέσω της σύνθεσης κρυστάλλων ZnO στο διάλυμα, εξαιτίας της αντίδρασης ιόντων $Zn(NH_3)_4^{2+}$ - τα οποία προέρχονται από την αντίδραση της αμμωνίας με τα ιόντα Zn^{2+} του διαλύματος - με το υδροξύλιο OH^- :



Στην εικόνα 2.2.3 δίνεται σχηματικά ο προτεινόμενος μηχανισμός ανάπτυξης των νανοράβδων ZnO σε επίστρωση ψευδαργύρου [1].

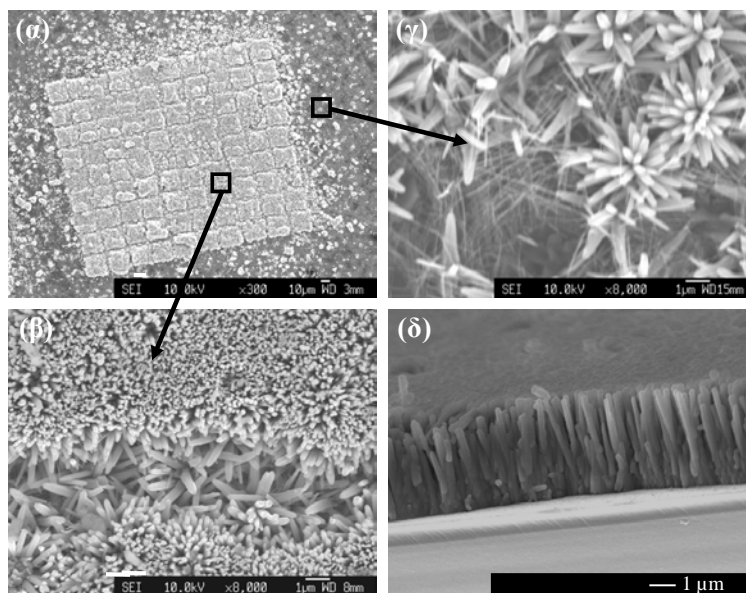
I. Μορφολογία

Στην εικόνα 2.2.4α δίνονται εικόνες συστοιχιών από νανοράβδους ZnO που προκύπτουν μετά από τη χημική επεξεργασία συστοιχίας Zn, η οποία αναπτύχθηκε με τη μέθοδο LIFT στο κενό. Στην εικόνα 2.2.4β και 2.2.4γ παρουσιάζονται λεπτομέρειες των περιοχών εντός και εκτός της περιοχής της συστοιχίας, ενώ στην εικόνα 2.2.4δ απεικονίζεται μια κάθετη τομή της.

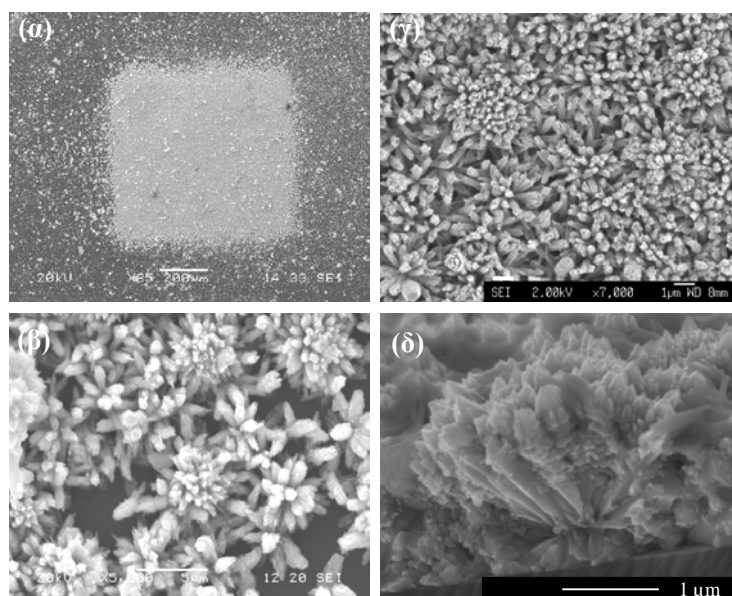
Είναι φανερό ότι μετά την χημική επεξεργασία στο διάλυμα αντίδρασης, τόσο το σχήμα, όσο και απόσταση (1 μm) μεταξύ των μονάδων εναπόθεσης της αρχικής δομής διατηρείται (εικόνα 2.2.4α και β). Στις περιοχές της πρόδρομης εναπόθεσης Zn, έχουν αναπτυχθεί νανοράβδοι ZnO, με διάμετρο 100 nm και ύψος 1.5 μm περίπου (εικόνα. 2.2.4δ). Εντός της περιοχής της αρχικής μονάδας εναπόθεσης, οι νανοράβδοι εμφανίζονται κάθετα στην επιφάνεια, ενώ στα όρια αναπτύσσονται πλάγια, σε σχέση με το υπόστρωμα. Εκτός της συστοιχίας (εικόνα. 2.2.4γ), διακρίνονται δομές τυχαίας ανάπτυξης, τύπου άνθους (flower-like structures). Αυτές πιθανότατα προέρχονται από τα νανοσωματίδια που είχαν εναποτεθεί εκτός της κυρίως περιοχής εναπόθεσης, κατά τη διαδικασία μεταφοράς.

Στην εικόνα 2.2.5 παρουσιάζεται δομή νανοράβδων ZnO που προκύπτει μετά από τη χημική επεξεργασία συστοιχίας Zn που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο LIFT στον αέρα. Όπως αναμενόταν, από τη μεγάλη γωνιακή απόκλιση των σωματιδίων που συνθέτουν το μεταφερόμενο υλικό στην περίπτωση μεταφοράς στον αέρα, η χωρική ανάλυση της συστοιχίας δε διατηρείται (εικόνα 2.2.5α). Επιπλέον, όλη η περιοχή της πρόδρομης εναπόθεσης καλύπτεται από νανοράβδους ZnO δομής άνθους (εικόνα 2.2.5β και γ), η οποία εξελίσσεται σφαιρικά γύρω από ένα κεντρικό σημείο (εικόνα 2.2.5δ). Εφόσον το μεταφερόμενο υλικό αποτελείται από νανοσωματίδια, για την περίπτωση μεταφοράς στον

αέρα, οι παρατηρούμενες δομές άνθους, ενδέχεται να προέρχονται από αυτά. Το μήκος και η διάμετρος των νανοράβδων είναι περίπου 1.5 μm και 200 nm, αντίστοιχα.

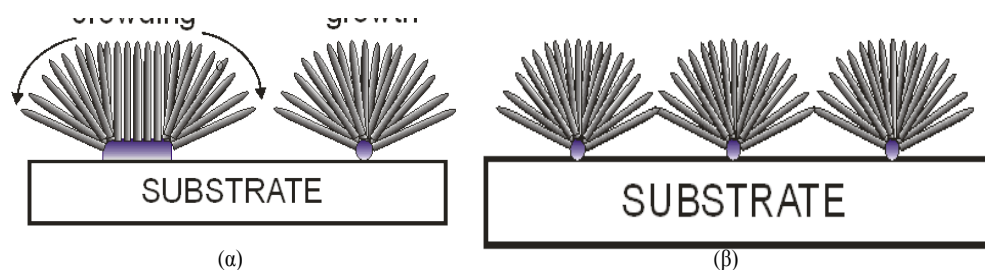


Εικόνα 2.2.4: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) νανοράβδων ZnO που αναπτύχθηκαν χημικά σε συστοιχίες Zn, οι οποίες έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT σε πυρίτιο στο κενό: (α) Η συστοιχία αποτελείται από 9×10 μονάδες των $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ με απόσταση μεταξύ τους ίση με 1 μm . Κάθε ριχελ αποτελεί μεταφορά με ένα παλμό λέιζερ (β), (γ) λεπτομέρειες και (δ) τομή από την συστοιχία.



Εικόνα 2.2.5: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) νανοράβδων ZnO που αναπτύχθηκαν χημικά σε συστοιχίες Zn, οι οποίες έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT στον αέρα: (α) Η συστοιχία αποτελείται από 19×22 μονάδες των $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ με απόσταση μεταξύ τους ίση με 12 μm (β), (γ) λεπτομέρειες και (δ) τομή από την συστοιχία.

Η διαφορά στην κατεύθυνση ανάπτυξης των νανοράβδων ZnO που προέρχονται από Zn εναποθεθειμένο στο κενό και στον αέρα, είναι δυνατό να αποδοθεί στην πίεση που δέχονται οι νανοράβδοι από τις γειτονικές τους, κατά τη διάρκεια της χημικής επεξεργασίας, όπως αποδίδεται σχηματικά στην εικόνα 2.2.6 [80]. Έτσι, στο εσωτερικό των εναποθέσεων που προέρχονται από Zn στο κενό, οι νανοράβδοι ZnO αναπτύσσονται κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος, καθώς είναι σε στενή επαφή με τις γειτονικές (crowding effect), ενώ στα όρια η ανισοτροπία της πίεσης, επιτρέπει την ανάπτυξη σε πλάγιες διευθύνσεις (εικόνα 2.2.6α). Αυτό γίνεται εντονότερο για τις νανοράβδους που προέρχονται από νανοσωματίδια (εικόνα 2.2.6β) (έξω από τις συστοιχίες ή από ασυνεχή κομμάτια ψευδαργύρου) όπου, η πλήρης απουσία γειτονικών νανοράβδων, οδηγεί στην ακτινική ανάπτυξη, μορφής άνθους που παρουσιάζεται στις εικόνες 2.2.4 γ και 2.2.5 β.



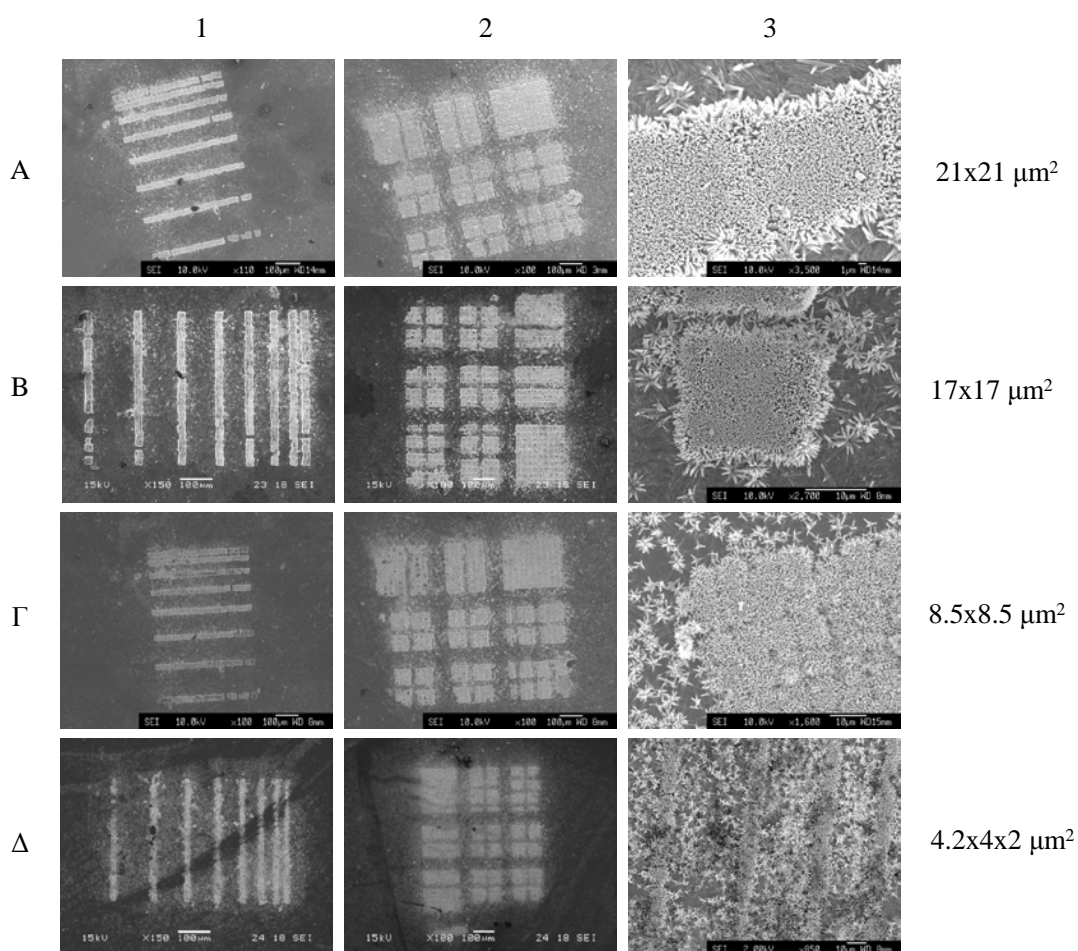
Εικόνα 2.2.6: Σχηματική αναπαράσταση της κατεύθυνσης ανάπτυξης των νανοράβδων ZnO που αναπτύχθηκαν χημικά μετά από μεταφορά συστοιχιών Zn (α) στο κενό και (β) στον αέρα.

II. Όρια συστοιχιών ZnO

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα όρια των παραγόμενων συστοιχιών από νανοράβδους ZnO, όσον αφορά στις διαστάσεις των μονάδων εναπόθεσης (pixels) που τις συνθέτουν και τη μεταξύ τους απόσταση, διαφορετικού τύπου σχήματα Zn εναποτέθηκαν στο κενό με τη μέθοδο LIFT, χρησιμοποιώντας μονάδες εναπόθεσης διαφορετικών διαστάσεων. Ακολούθως σε αυτά αναπτύχθηκαν νανοράβδοι από ZnO, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 2.2. Στην εικόνα 2.2.7 δίνονται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από αυτές τις συστοιχίες.

Στις εικόνες A1, B1, Γ1 και Δ1 παρουσιάζονται σχήματα από σύνολο γραμμών με διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ τους ενώ τα είδωλα A2, B2, Γ2 και Δ2 αντιστοιχούν σε πιο πολύπλοκες συστοιχίες. Οι συστοιχίες A1, A2 έχουν εναποτεθεί με μονάδα εναπόθεσης διαστάσεων $21 \times 21 \mu\text{m}^2$ και οι συστοιχίες B1, B2 με μονάδα εναπόθεσης διαστάσεων $17 \times 17 \mu\text{m}^2$. Αντίστοιχα, οι Γ1, Γ2 και Δ1, Δ2 έχουν εναποτεθεί με μικροστοιχεία διαστάσεων $8.5 \times 8.5 \mu\text{m}^2$ και $4.2 \times 4.2 \mu\text{m}^2$, αντίστοιχα.

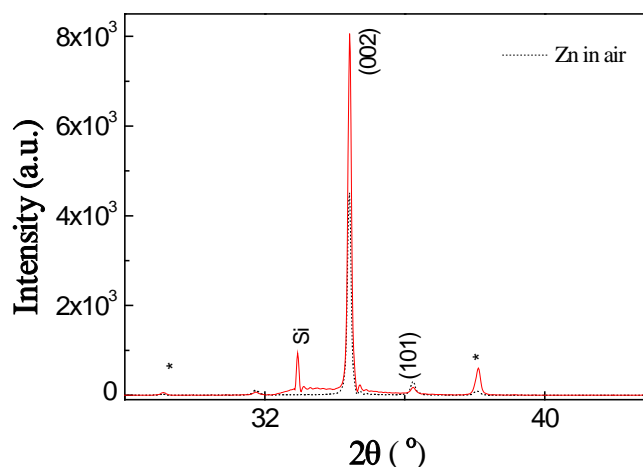
Στις εικόνες A3, B3, Γ3 και Δ3 παρουσιάζονται λεπτομέρειες από κάθε συστοιχία. Συνολικά διαπιστώνεται ότι, για διαστάσεις μονάδων εναπόθεσης μικρότερες από $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, οι αναπτυσσόμενες συστοιχίες έχουν ασαφή όρια και απαρτίζονται από δομές τύπου άνθους.



Εικόνα 2.2.7: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) νανοράβδων ZnO που αναπτύχθηκαν χημικά σε συστοιχίες Zn οι οποίες έχουν εναποτεθεί σε πυρίτιο με τη μέθοδο LIFT στο κενό, χρησιμοποιώντας διαφορετικού μεγέθους μονάδες εναπόθεσης (pixel) και σχήματα εισόδου.

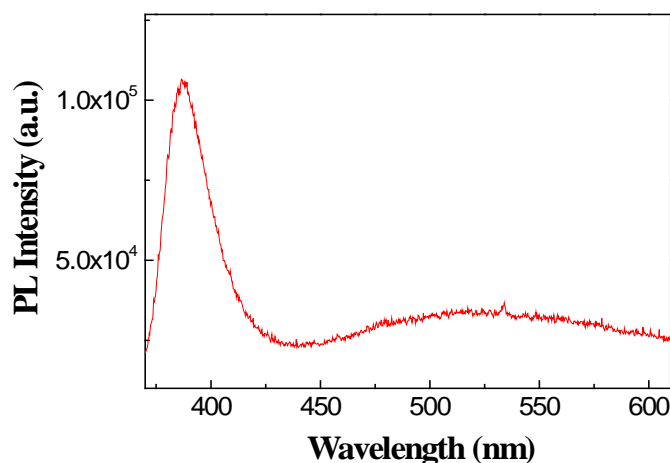
III. Κρυσταλλική δομή-Οπτικές ιδιότητες

Η κρυσταλλική δομή των νανοράβδων ZnO εξετάστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Στο διάγραμμα της εικόνας 2.2.8 δίνονται τα διαγράμματα περιθλασης ακτίνων-X, για την περίπτωση δομών ZnO σε συστοιχία Zn, η οποία αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο LIFT στο κενό (εικόνα 2.2.8, συνεχής γραμμή) και στον αέρα (εικόνα 2.2.8, διακεκομμένη γραμμή). Και στις δύο περιπτώσεις, οι κορυφές του ZnO που προκύπτουν είναι χαρακτηριστικές της εξαγωνικής δομής βουρτσίτη, ενώ δεν εμφανίζονται κορυφές που να αποδίδονται σε Zn ή άλλες προσμίξεις. Η κορυφή (002) είναι κυρίαρχη, υποδεικνύοντας ότι οι νανοράβδοι ZnO παρουσιάζουν ανάπτυξη κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [001], αλλά πιο έντονη για τις δομές που προέρχονται από Zn που έχει μεταφερθεί στο κενό.



Εικόνα 2.2.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X νανοράβδων ZnO που αναπτύχθηκαν χημικά σε συστοιχίες Zn, οι οποίες έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT στο κενό (συνεχής γραμμή) και στον αέρα (διακεκομμένη γραμμή). Με αστερίσκο (*) παριστάνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο υποδοχέα που συγκρατεί το δείγμα στο σύστημα ακτίνων- X .

Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι νανοράβδοι ZnO που διαδέχονται τις εναποτεθειμένες στο κενό συστοιχίες Zn, αναπτύσσονται με τον άξονα c κάθετο στην επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ λιγότερο καλά ευθυγραμμισμένες δομές τύπου άνθους, εμφανίζονται κατά την χημική επεξεργασία σχημάτων που είχαν μεταφερθεί στον αέρα (εικόνα 2.2.4 και 2.2.5).



Εικόνα 2.2.9: Φάσματα εκπεμπόμενης ακτινοβολίας νανοράβδων ZnO που αναπτύχθηκαν χημικά σε συστοιχίες Zn οι οποίες έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT στο κενό, κατόπιν άντλησης με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης ~ 3 mm², πυκνότητα ενέργειας 3.3 mJ/cm² και θερμοκρασία δωματίου.

Οι επιστρώσεις νανοράβδων ZnO που προέρχονται από συστοιχίες Zn, οι οποίες έχουν εναποτεθεί στο κενό με τη μέθοδο LIFT, εξετάστηκαν με φασματοσκοπία φωταύγειας (PL) σε θερμοκρασία δωματίου. Διέγερση με μήκος κύματος 355 nm (Nd:YAG λέιζερ), έχει ως

αποτέλεσμα την χαρακτηριστική για το ZnO εκπομπή στο υπεριώδες (387 nm), η οποία αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (μετάβαση από ζώνη σε ζώνη, ενότητα 1.1.3). Ένα τυπικό φάσμα δίνεται στο διάγραμμα 2.2.9. Η εκπομπή στην περιοχή του πράσινου (~ 520 nm) αποδίδεται σε ατέλειες στην ανάπτυξη του κρυστάλλου του ZnO και συγκεκριμένα σε κενά οξυγόνου [81]. Λεπτομερής μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των νανοράβδων ZnO αναπτύσσεται στο κεφάλαιο 3.

2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ LIFT ΜΕ ΧΡΟΝΙΚΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΜΕΝΟΥΣ ΠΑΛΜΟΥΣ

Όπως προκύπτει από την ενότητα 2.2, τα χαρακτηριστικά των νανοράβδων ZnO που συνθέτουν τις επίπεδες συστοιχίες καθορίζονται, σε σημαντικό βαθμό, από την ποιότητα των πρόδρομων δομών ψευδάργυρου (Zn), οι οποίες εναποτίθεται με χρήση της τεχνικής LIFT.

Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι κατά την διαδικασία ακτινοβολήσης και μεταφοράς ενός υλικού στη μέθοδο LIFT, η αποδιέγερση του (μέσω συγκρούσεων ηλεκτρονίων-πλέγματος) ολοκληρώνεται σε κλίμακα χρόνου μερικών ps (ενότητα 2.1), στη συνέχεια διερευνήθηκε η υπόθεση, ότι προσφέροντας την απαιτούμενη για μεταφορά ενέργεια με ρυθμό που αντιστοιχεί στην κλίμακα των χρόνων αποδιέγερσης, ενδέχεται να ελεγχθεί η μορφολογία ή και οι διαστάσεις των εναποτιθέμενων δομών. Αυτό πειραματικά επιτυγχάνεται με τη χρήση χρονικά διαμορφωμένων παλμών, οι οποίοι δημιουργούνται με τη μέθοδο που περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 6.1.2 και λέγεται τεχνική διαμόρφωσης παλμών (pulse shaping).

Στα πειράματα που παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή, ο αρχικός παλμός του λέιζερ διαμορφώνεται σε ένα διπλό, με συνιστώσες ίσης έντασης και χρονικής διαφοράς που κυμαίνεται από 0 έως 10 ps. Η επιλογή της ίσης έντασης των επιμέρους παλμών, αποτελεί πιλοτική εφαρμογή της παραπάνω ιδέας, ενώ η χρονική διαφορά (0-10 ps) αντιστοιχεί στην κλίμακα των χαρακτηριστικών χρόνων αποδιέγερσης των υλικών, κατόπιν ακτινοβολήσης τους.

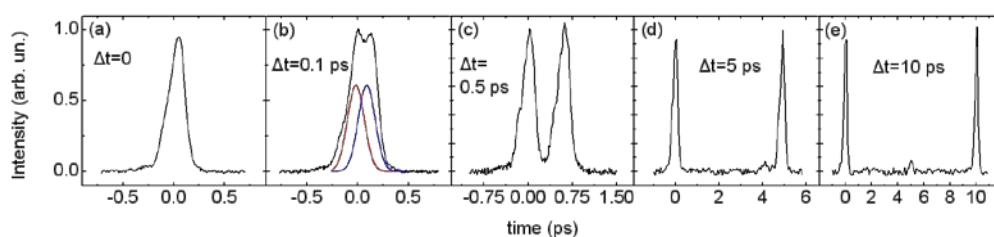
Εκτός από τον ψευδάργυρο (Zn) για τη μελέτη αυτή επιλέχθηκαν δύο επιπλέον μεταλλικά υλικά και συγκεκριμένα, χρώμιο (Cr) και χρυσός (Au). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν διαφορετική δυναμική ως προς την αποδιέγερση μέσω κρούσεων ηλεκτρονίου-πλέγματος, κάτι που εκφράζεται μέσω της διαφορετικής σύζευξης ηλεκτρονίου-φωνονίου ($g_{Cr} = 47 \times 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$, $g_{Zn} = 6.4 \times 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$ και $g_{Au} = 2.1 \times 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$) [82,83,84], άρα και διαφορετική συμπεριφορά κατά την αποδιέγερση τους.

Στα πειράματα που περιγράφονται στη συνέχεια, ως στόχοι χρησιμοποιούνται επιστρώσεις Cr, Zn και Au πάχους 40 nm σε υπόστρωμα άμορφου χαλαζία (SiO_2 -Quartz), οι οποίες αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο sputtering. Πυρίτιο Si(100) αποτελεί την επιφάνεια υποδοχής των μεταφερόμενων δομών. Το σύστημα στόχου-φορέα τοποθετείται στο θάλαμο κενού, ο οποίος αντλείται με τη βοήθεια μηχανικής αντλίας σε πίεση 10^{-2} mbar και η απόσταση μεταξύ τους ρυθμίζεται στα 100 μm.

Για την ακτινοβολήση του στόχου, χρησιμοποιούνται παλμοί από σύστημα ενισχυτή Ti:Sapphire λέιζερ ($\lambda = 800$ nm, 1 kHz, $\tau = 200$ fs), του οποίου ο ρυθμός επανάληψης υποβαθμίζεται σε 1 Hz, με τη βοήθεια κατάλληλων ηλεκτρονικών. Πριν από την ενίσχυση των παλμών, σύστημα υγρών κρυστάλλων - Spatial Light Modulator (SLM) - εισάγεται στη θέση επίπεδου Fourier διαμόρφωσης 4f [85], δύο συστημάτων φράγματος περίθλασης και σφαιρικού φακού f , επιτρέποντας την προγραμματιζόμενη διαμόρφωση του χρονικού προφίλ του παλμού (ενότητα 6.1.2).

Με αυτή τη μέθοδο παράγονται διπλοί παλμοί με ίση ένταση και χρονικό εύρος 200 fs, ενώ η μεταξύ τους χρονική καθυστέρηση (Δt) προγραμματίζεται να είναι από μηδέν (απλός παλμός, $\Delta t = 0$) έως 10 ps. Η συνολική ενέργεια των δύο παλμών κυμαίνεται από 0.01 έως 0.9 μ J. Στην εικόνα 2.3.1 παρουσιάζεται το προφίλ μιας σειράς διαμορφωμένων παλμών.

Η δέσμη του λέιζερ κατευθύνεται στη διάταξη LIFT και διερχόμενη από ίριδα διαμέτρου 1.6 mm εστιάζεται στη διεπιφάνεια φορέα-στόχου, μέσω συγκεντρωτικού φακού μικροσκοπίου 20x, με αποτέλεσμα το ίχνος της δέσμης στο στόχο να είναι περίπου 5 μ m. Για τη μεταφορά ενός στοιχείου (pixel) χρησιμοποιείται ένας παλμός, απλός ή διαμορφωμένος σε ζεύγος. Οι εναποτιθέμενες δομές εξετάστηκαν ως προς την μορφολογία τους, με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).



Εικόνα 2.3.1: Προφίλ ζεύγους παλμών, με ίση ενέργεια και διαφορετική χρονική καθυστέρηση, το οποίο δημιουργήθηκε με χρήση συστήματος υγρών κρυστάλλων (SLM).

Η εξέταση της διαπερατότητας του υλικού του στόχου μέσω υπερταχείας φασματοσκοπίας άντλησης-ανίχνευσης (pump-probe absorption spectroscopy) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση συστήματος ταλαντωτή Ti:Sapphire λέιζερ ($\lambda = 800$ nm), το οποίο εκπέμπει παλμούς διάρκειας 100 fs και με ρυθμό επανάληψης 80 MHz. Η δέσμη άντλησης και η δέσμη ανίχνευσης εστιάζονται κάθετα στο δείγμα και καταγράφονται οι μεταβολές της σχετικής διαφορικής διαπερατότητας $\Delta T/T$, ως προς την δέσμη ανίχνευσης.

2.3.1 Χαρακτηρισμός των στόχων-Διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς

Αρχικά, προσδιορίστηκε η περιοχή τιμών ενέργειας για την εναπόθεση δομών με τα βέλτιστα χαρακτηριστικά, χρησιμοποιώντας έναν απλό παλμό ($\Delta t = 0$). Η τιμή ενέργειας καταφλίου για την μεταφορά υλικού με τη μέθοδο LIFT είναι 0.035 μ J για το Cr, 0.01 μ J για τον Zn και 0.07 μ J για τον Au, τιμές που είναι σε συμφωνία με δημοσιευμένες για τον Au και

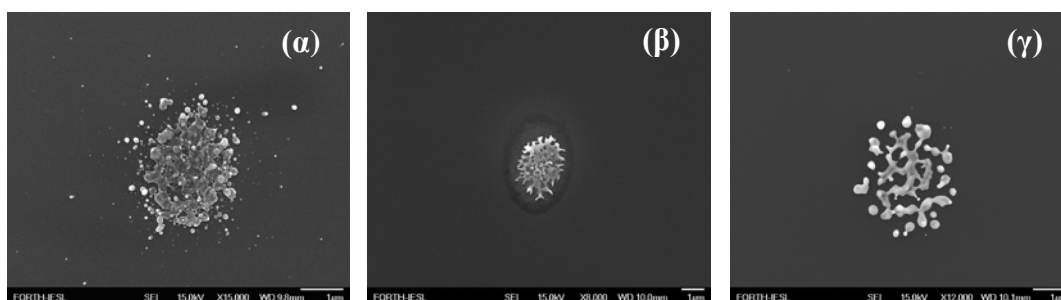
το Cr [86,87]. Παράλληλα, μετρήθηκε η απορρόφηση των μεταλλικών υμενίων χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-VIS Spectrophotometry) και βρέθηκε να είναι 41, 49, 6% για τον Cr, Zn, Au αντίστοιχα, στο μήκος κύματος εκπομπής του Ti:Sapphire λέιζερ (800 nm). Οι τιμές αυτές καθώς και η απορροφούμενη ενέργεια για την μεταφορά του υλικού συνοψίζονται στον πίνακα 2.3.1.

Πίνακας 2.3.1: Χαρακτηριστικά των μεταλλικών υμενίων που χρησιμοποιήθηκαν ως στόχοι για τα πειράματα LIFT.

Υλικό	Κατώφλι ενέργειας μεταφοράς (μJ)	Απορρόφηση (1-T-R) _{800 nm} (%)	Απορροφούμενη ενέργεια (μJ)	Σημείο τήξης (K)
Cr	0.035	41	0.0140	2130
Zn	0.01	49	0.0049	693
Au	0.07	6	0.0042	1338

Η εξέταση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανέδειξε ότι, η μορφολογία των μεταφερόμενων δομών εξαρτάται από την ενέργεια που προσφέρεται στο υλικό για την απόσπαση του από το στόχο. Συγκεκριμένα, για τιμές ενέργειας κοντά στο ενεργειακό κατώφλι μεταφοράς, παρατηρήθηκε ότι, οι εναποθέσεις δεν συνθέτουν συνεχές υλικό, αλλά συνίσταται από αραιά και ανομοιογενή συσσωματώματα (εικόνα 2.3.2).

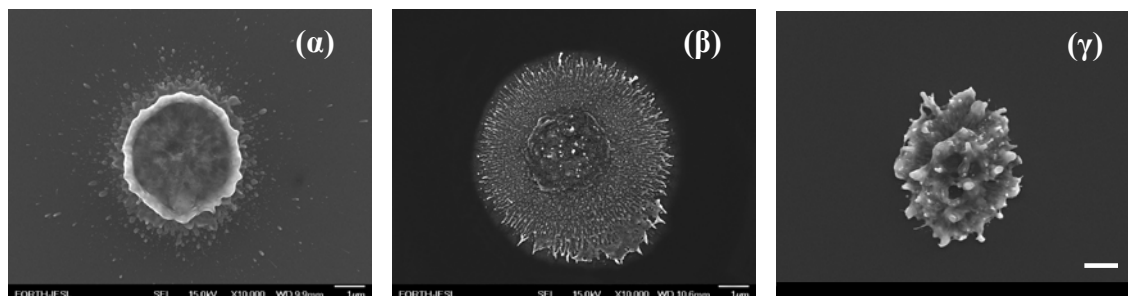
Σε ενδιάμεσες τιμές ενέργειας (0.15 έως 0.9 μJ για το Cr, 0.07 έως 0.45 μJ για τον Zn, 0.15 έως 0.6 μJ για τον Au), η μορφολογία των μεταφερόμενων δομών είναι διαφορετική για τα επιμέρους υλικά και παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά.



Εικόνα 2.3.2: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) δομών (α) Cr (β) Zn (γ) Au που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT σε πυρίτιο στο κενό, χρησιμοποιώντας έναν απλό ($\Delta t=0$) παλμό σε κάθε περίπτωση με τιμή ενέργειας (α) 0.035 (β) 0.01 (γ) 0.07 μJ.

Οι δομές του Cr έχουν την μορφολογία που απεικονίζεται στο διάγραμμα 2.3.3α, δηλαδή ομοιογενή εναπόθεση τηγμένου υλικού, ενώ οι δομές Zn συνίστανται από σωματίδια που συνθέτουν ένα τραχύ κεντρικό τμήμα, το οποίο περιβάλλεται από ομαλότερη εξωτερική επιφάνεια (εικόνα 2.3.3β).

Τέλος, οι εναποθέσεις χρυσού Au εμφανίζονται με τη μορφή τηγμένου υλικού με ενσωματωμένους νανοκρυσταλλίτες, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.3.3γ.



Εικόνα 2.3.3: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) δομών (α) Cr (β) Zn (γ) Au που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT σε πυρίτιο στο κενό, χρησιμοποιώντας έναν απλό παλμό ($\Delta t=0$) ενέργειας $E_p=0.3 \mu\text{J}$.

Όταν η προσφερόμενη ενέργεια υπερβαίνει τις ενδιάμεσες τιμές, λόγω της υπερθέρμανσης των υλικών, προκύπτουν εναποθέσεις με χαρακτηριστικά τα οποία δεν επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων, ως προς το σχήμα και την μορφολογία τους και καθιστούν αδύνατη οποιαδήποτε συγκριτική μελέτη.

2.3.2 Πειράματα LIFT με ζεύγη παλμών

Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν μια σειρά από επιστρώσεις Cr, Zn και Au που παρασκευάστηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες ενέργειας και χρονικής διαφοράς των δύο παλμών και αξιολογήθηκε ο ρόλος και η σημασία των πειραματικών παραμέτρων στην ποιότητα των επιστρώσεων.

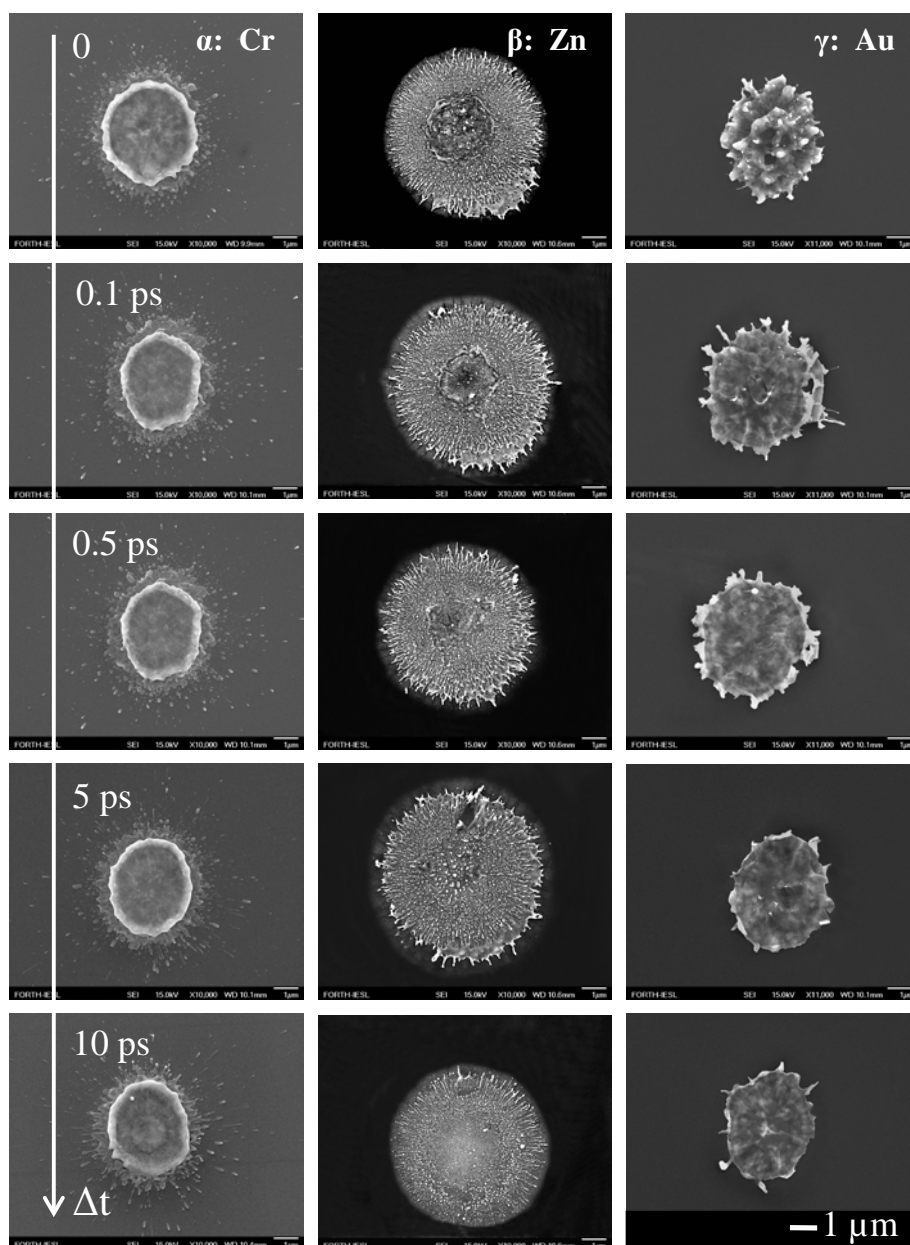
I. Μορφολογία

Εκθέτοντας τους στόχους σε δύο διαδοχικούς παλμούς, συνολικής ενέργειας $E_p = 0.3 \mu\text{J}$ και χρονικής καθυστέρησης που κυμαίνεται από 0.1 έως 10 ps, παράγονται δομές των οποίων η μορφολογία μεταβάλλεται αισθητά στην περίπτωση Au και Zn, ενώ στην περίπτωση του Cr, η μορφή εμφανίζεται αμετάβλητη στο εύρος τιμών χρονικής διαφοράς που εξετάστηκαν. Συγκριτικά παρουσιάζονται εικόνες από τις δομές που έχουν δημιουργηθεί με έναν απλό παλμό (εικόνα 2.3.4 α,β,γ).

Για τον Zn, όπως προκύπτει από την αλληλουχία των εικόνων του σχήματος 2.3.4β, η τραχύτητα του κεντρικού τμήματος (που παρατηρείται για $\Delta t = 0$) μειώνεται, όταν το υλικό ακτινοβολείται από δύο παλμούς και εξαφανίζεται όταν η χρονική διαφορά των δύο παλμών είναι $\Delta t = 5$ ps.

Στην περίπτωση του χρυσού (Au), η μετάβαση από μορφολογία μεγάλης τραχύτητας σε ομαλότερη είναι εμφανής, όταν ο δεύτερος παλμός φτάνει στο υλικό με χρονική

καθυστέρηση 0.1 ps, ως προς τον πρώτο. Οι εικόνες του 2.3.4γ, υποδεικνύουν ότι από την τιμή αυτή, έως και για 10 ps καθυστέρησης του δεύτερου παλμού, το υλικό μεταφέρεται στην επιφάνεια υποδοχής σε τηγμένη κατάσταση.

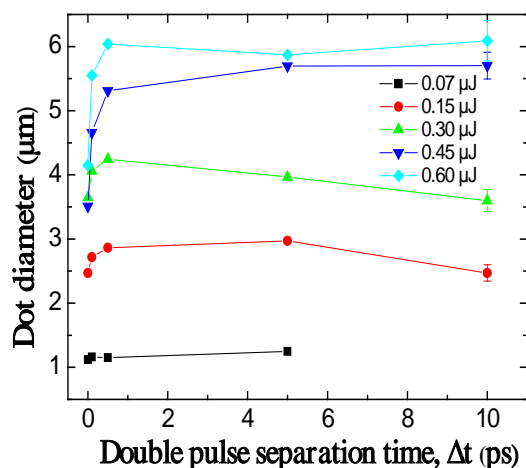


Εικόνα 2.3.4: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) δομών (α) Cr (β) Zn (γ) Au, που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT σε πυρίτιο στο κενό, χρησιμοποιώντας απλούς ($\Delta t = 0$) και διπλούς παλμούς από Ti:Sapphire λέιζερ συνολικής ενέργειας $E_p = 0.3 \mu\text{J}$, με διαφορετική χρονική καθυστέρηση μεταξύ τους.

Αντίστοιχες μεταβολές στην μορφολογία των δομών Cr, Zn και Au, σε σχέση με τη χρονική απόσταση των δύο παλμών, που περιγράφηκαν για ενέργεια παλμού $E_p = 0.3 \mu\text{J}$, παρατηρήθηκαν επίσης, για όλες τις ενδιάμεσες τιμές ενέργειας εναπόθεσης.

II. Διαστάσεις

Εκτός από την μορφολογία, οι παραγόμενες δομές των Cr, Zn και Au εξετάστηκαν επίσης ως προς τις διαστάσεις τους, συναρτήσει της χρονικής διαφοράς των δύο παλμών που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα. Συστηματική μεταβολή στην διάμετρο παρατηρήθηκε μόνο για την περίπτωση του Au.



Εικόνα 2.3.5: Εξάρτηση της διαμέτρου δομών Au, κατόπιν ακτινοβόλησης με δύο διαδοχικούς παλμούς λέιζερ με τη μέθοδο LIFT, ως συνάρτηση της μεταξύ τους χρονικής καθυστέρησης, για διάφορες τιμές ενέργειας E_p .

Στο διάγραμμα 2.3.5, δίνεται η εξάρτηση της διαμέτρου των δομών Au, από τη χρονική καθυστέρηση των δύο παλμών, για διάφορες τιμές ενέργειας. Είναι φανερό ότι το μέγεθος των μεταφερόμενων δομών αυξάνεται με την προσφερόμενη ενέργεια, όπως παλαιότερες μελέτες επίσης αναφέρουν [88]. Δεδομένης της τιμής ενέργειας κατωφλίου και της χωρικής κατανομής της ενέργειας λέιζερ, όταν αυξάνεται η προσφερόμενη ενέργεια, αυξάνεται η ακτινοβολούμενη επιφάνεια στην οποία η εναποτιθέμενη ενέργεια υπερβαίνει την ενέργεια κατωφλίου. Κατά συνέπεια, αυξάνοντας την ενέργεια λέιζερ αυξάνεται και η επιφάνεια της μεταφερόμενης δομής. Για τιμές ενέργειας κοντά στην τιμή κατωφλίου (0.07 μJ), η διάμετρος παραμένει σταθερή, ανεξάρτητα από την χρονική απόσταση των δύο παλμών. Για ενδιάμεσες τιμές ενέργειας, η έκθεση του υλικού σε διαδοχικούς παλμούς, οδηγεί σε αύξηση των διαστάσεων των εναποθέσεων, η οποία ολοκληρώνεται, όταν η χρονική διαφορά των δύο παλμών παίρνει την τιμή 500 fs. Για μεγαλύτερες χρονικές διαφορές, οι διαστάσεις των μεταφερόμενων δομών φτάνουν σε κορεσμό, ιδιαίτερα για μεγάλες τιμές ενέργειας παλμού.

Επιπλέον, η αύξηση των διαστάσεων φαίνεται να εξαρτάται από την συνολική ενέργεια των δύο παλμών. Στον πίνακα 2.3.2, παρουσιάζεται η εκατοστιαία μεταβολή της διαμέτρου των δομών Au (όπως προκύπτουν από το διάγραμμα 2.3.5), σε σχέση με τις διαστάσεις των δομών που αναπτύχθηκαν με απλούς παλμούς, για διάφορες τιμές ενέργειας.

Πίνακας 2.3.2: Εκατοστιαία μεταβολή της διαμέτρου (Δd) των δομών Au που εναποτέθηκαν με τη μέθοδο LIFT με χρήση ζεύγους παλμών, σε σχέση με τη χρήση απλών παλμών, για διάφορες τιμές συνολικής ενέργειας E_p .

E_p (μJ)	0.15	0.30	0.45	0.60
% Δd	15	16	51	46

III. Ερμηνεία των αποτελεσμάτων

Για την κατανόηση των μεταβολών στη μορφολογία και τις διαστάσεις των μεταφερόμενων δομών που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, καθώς και την παρακολούθηση του φαινομένου της αποδόμησης, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε εάν αυτές συμβαίνουν σε στατικό υλικό ή κατά τη διάρκεια της πτήσης προς την επιφάνεια υποδοχής.

Όπως αναλύθηκε στην ενότητα 2.1.1, η αποκόλληση του υλικού από το στόχο είναι αποτέλεσμα του κύματος πίεσης που αναπτύσσεται, λόγω της απότομης αύξησης της θερμοκρασίας στην περιοχή ακτινοβολήσης [89]. Θεωρώντας, ότι το κύμα αυτό διαδίδεται στο υλικό με την ταχύτητα του ήχου [90] (6200 ms^{-1} για το Cr, 4170 ms^{-1} για τον Zn και 3240 ms^{-1} για τον Au) υπολογίζεται ότι, το απαραίτητο χρονικό διάστημα για την άφιξη του στη διεπιφάνεια της επίστρωσης με το υπόστρωμα του φορέα, είναι 12.9 ps για το Cr, 19.2 ps για τον Zn και 24.6 ps για τον Au. Οδηγούμαστε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι, οι παρατηρούμενες αλλαγές στη μορφολογία, οι οποίες ολοκληρώνονται σε διάρκεια μερικών picoseconds, πραγματοποιούνται ενώ το υλικό αποτελεί μέρος του στόχου.

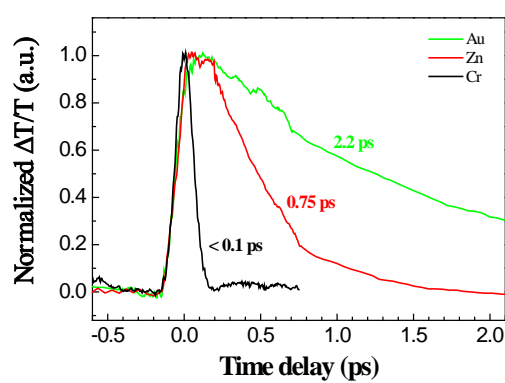
Κατά συνέπεια, αναμένεται αυτές να συνδέονται με την δυναμική της αποδιέγερσης του υλικού, η οποία ολοκληρώνεται εντός της κλίμακας χρόνου εμφάνισης των μεταβολών αυτών. Υπενθυμίζεται (ενότητα 2.1.1) ότι μετά την οπτική διέγερση, η επιστροφή του συστήματος στην κατάσταση ισορροπίας, πραγματοποιείται μέσω συγκρούσεων των ελεύθερων ηλεκτρονίων μεταξύ τους και μέσω συγκρούσεων με τα άτομα του στερεού στο πλέγμα (αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωνονίου), διεργασίες που εξελίσσονται σε χρονική κλίμακα μερικών εκατοντάδων fs και μερικών ps, αντίστοιχα.

Για την διερεύνηση της υπόθεσης αυτής, καταγράφηκε στη συνέχεια, μέσω υπερταχείας φασματοσκοπίας άντλησης-ανίχνευσης, η χρονική εξέλιξη της διαφορικής διαπερατότητας του υλικού των στόχων $\Delta T/T$ [91]. Από την καμπύλη αυτή, εξάγεται ο χαρακτηριστικός χρόνος εκθετικής απόσβεσης (relaxation decay, τ_{ex}), ο οποίος δίνει το χρόνο ζωής των διεγερμένων καταστάσεων, ανακλώντας ταυτόχρονα το ρυθμό αποδιέγερσης, άρα και το ρυθμό θέρμανσης του υλικού (ενότητα 6.4) [92,93].

Στο διάγραμμα 2.3.6 παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη σχετική διαφορική διαπερατότητα $\Delta T/T$, ως συνάρτηση της καθυστέρησης (τ) της δέσμης ανίχνευσης, σε σχέση με τη δέσμη άντλησης, για τα υμένια των Cr, Zn και Au. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι εκθετικής μείωσης που προκύπτουν είναι μικρότεροι από 0.1 ps για το Cr, 0.75 ps και 2.2 ps

για τον Zn και τον Au, αντίστοιχα. Οι χρόνοι για τον Cr και τον Au συμφωνούν με δημοσιευμένες τιμές [94,84].

Συγκριτικά, η θέρμανση του Cr συμβαίνει ταχύτατα, όπως προκύπτει από το προφίλ της καμπύλης $\Delta T/T$ υποδεικνύοντας ότι η επιστροφή του συστήματος στην κατάσταση ισορροπίας είναι άμεση. Ταυτόχρονα, δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στην μορφολογία ή στη διάμετρο των δομών Cr, ανεξάρτητα της χρονικής διαφοράς του δεύτερου παλμού. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι, οι τυχόν αλλαγές στο σύστημα έχουν ολοκληρωθεί κατά τη διάρκεια του πρώτου παλμού (διάρκειας ~ 200 fs), οπότε δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθούν νέες, για οποιαδήποτε χρονική διαφορά των δύο παλμών.



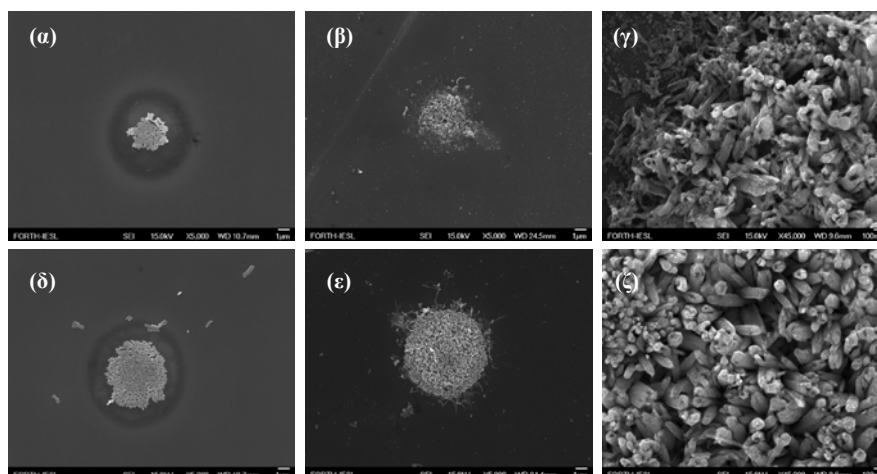
Εικόνα 2.3.6: Χρονική εξάρτηση της κανονικοποιημένης διαφορικής διαπερατότητας $\Delta T/T$ για τις επιστρώσεις Cr, Zn και Au που χρησιμοποιήθηκαν ως στόχοι για τα πειράματα LIFT.

Για την περίπτωση του Zn, όπου οι αλλαγές στη μορφολογία συμβαίνουν σε χρονική κλίμακα ps (5 ps) και ταυτόχρονα η σταθερά χρόνου τ_{ex} είναι 0.75 ps, η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωτονίων και η επαγόμενη θέρμανση του πλέγματος, φαίνεται να είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός για την μεταβολή της μορφολογίας σε πιο ομαλή. Εφόσον η άφιξη του δεύτερου παλμού συμβαίνει πριν από τον αποτελεσματική διάχυση θερμότητας που προκαλείται από τον πρώτο, η ακτινοβολούμενη περιοχή υπόκειται σε επιπλέον θέρμανση και εμφανίζεται ομαλότερη μορφολογικά.

Στην περίπτωση του Au, η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωτονίου είναι λιγότερο αποτελεσματική σε σχέση με το Cr και τον Zn, όπως αποκαλύπτεται από τη μεγαλύτερη τιμή του χρόνου αποδιέγερσης (2.2 ps) της καμπύλης $\Delta T/T$ (εικόνα 2.3.6). Ταυτόχρονα, οι αλλαγές στην μορφολογία και τις διαστάσεις των αντίστοιχων δομών συμβαίνουν σε χρόνους μερικών εκατοντάδων fs. Υποδεικνύεται λοιπόν ότι, διεργασίες ταχύτερες από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωτονίου επικρατούν. Κατά μια υπόθεση, τα μη θερμοποιημένα ηλεκτρόνια [95], έχοντας υψηλή ταχύτητα, της τάξεως 10^6 m/s, φαίνεται να έχουν αρκετό χρόνο, ώστε να διαχυθούν πολλαπλές φορές στην επιφάνεια του υλικού του στόχου και να προκαλέσουν, μέσω τάσεων, την παραμόρφωση του. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται, αν ληφθεί υπόψη ότι ο χρόνος εσωτερικής θερμοποίησης των ηλεκτρονίων του Au, είναι της τάξεως μερικών fs [94].

2.3.3 Ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε δομές Zn

Νανοράβδοι ZnO αναπτύχθηκαν χημικά, στις δομές Zn που εναποτέθηκαν με χρήση απλών παλμών, διαφορετικής ενέργειας. Οι παράμετροι ως προς τη σύσταση και τη θερμοκρασία του διαλύματος καθώς και το χρόνο χημικής ανάπτυξης, συμπίπτουν με αυτές που περιγράφονται στην ενότητα 2.2.



Εικόνα 2.3.7: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) δομών Zn που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο LIFT σε πυρίτιο στο κενό, χρησιμοποιώντας απλούς ($\Delta t=0$) ενέργειας (α) $0.01\mu\text{J}$ και (δ) $0.02\mu\text{J}$ από Ti: Sapphire λέιζερ. (β), (ε) νανοράβδοι ZnO που αναπτύχθηκαν χημικά στις δομές Zn των (α), (δ) και (γ), (δ) λεπτομέρειες των (β), (ε).

Σε όλες τις περιπτώσεις οι πρόδρομες επιστρώσεις Zn καλύπτονται από νανοράβδους ZnO, με χαρακτηριστικά τυχαίας ανάπτυξης και διάμετρο περίπου 100 nm. Για παράδειγμα, στην εικόνα 2.3.7 α και δ, παρουσιάζονται δομές Zn, που έχουν εναποτεθεί με τιμές ενέργειας $0.01\mu\text{J}$ και $0.02\mu\text{J}$ αντίστοιχα, ενώ στις εικόνες 2.3.7 β και ε, οι διάδοχες δομές νανοράβδων ZnO.

Σε σχέση με την αντίστοιχη μελέτη για την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε Zn από μεταφορά με χρήση Krf λέιζερ, διαπιστώνεται ότι οι αναπτυσσόμενες δομές νανοράβδων ZnO, εμφανίζονται με σαφή όρια ακόμα και για διαμέτρους μικρότερες των 10 μm (εικόνα 2.3.7 β και ε).

2.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Νανοράβδοι ZnO (NRs) αναπτύχθηκαν σε επίπεδες επιφάνειες υπό μορφή μικροδομημένων συστοιχιών εφαρμόζοντας διαδικασία δύο βημάτων, η οποία περιλαμβάνει την επιλεκτική εναπόθεση μεταλλικού ψευδαργύρου (Zn) και τη διαδοχική χημική σύνθεση ZnO NRs, χρησιμοποιώντας διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) και αμμωνίας (NH_3).

Για την ανάπτυξη των συστοιχιών νανοράβδων ZnO, ο ψευδάργυρος εναποτέθηκε σε υπόστρωμα πυριτίου χρησιμοποιώντας την τεχνική LIFT με KrF λέιζερ. Επιβεβαιώθηκε ότι η παρουσία αέρα, ανάμεσα στην επιφάνεια του στόχου και του υποδοχέα, παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των παραγόμενων δομών του Zn καθώς και στις δομές του ZnO που ακολουθούν. Πιο συγκεκριμένα:

- Οι δομές που αναπτύσσονται σε συστοιχίες ψευδαργύρου που έχουν εναποτεθεί στο κενό αποτελούνται από μεγάλης πυκνότητας νανοράβδους ZnO με διάμετρο 100 nm και ύψος 1.5 μm . Οι νανοράβδοι που συνιστούν τις δομές αναπτύσσονται κάθετα στο υπόστρωμα.
- Οι επιστρώσεις που αναπτύσσονται σε στοιχεία ψευδαργύρου που έχουν δημιουργηθεί με μεταφορά στον αέρα, έχουν ασαφή όρια και οδηγούν σε δομές νανοράβδων ZnO τύπου άνθους, η ανάπτυξη των οποίων εξελίσσεται σφαιρικά γύρω από ένα σημείο.
- Η κρυσταλλική δομή των επιστρώσεων είναι η εξαγωνική δομή βουρτσίτη με την διεύθυνση c ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης και για τις δύο περιπτώσεις.
- Για διαστάσεις μονάδων εναπόθεσης μικρότερες από $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, οι αναπτυσσόμενες συστοιχίες έχουν ασαφή όρια και απαρτίζονται από δομές τυχαίας διεύθυνσης ανάπτυξης.

Για τον έλεγχο της μορφολογίας των δομών που προκύπτουν με τη μέθοδο LIFT, πραγματοποιήθηκε μελέτη, στην οποία η προσφερόμενη ενέργεια στο υλικό γίνεται βαθμιαία, με τη χρήση δύο παλμών λέιζερ (Ti:Sapphire) ίσης έντασης που ακτινοβολούν το υλικό με ελεγχόμενη χρονική καθυστέρηση. Τα υλικά μελέτης είναι Cr, Zn και Au τα οποία παρουσιάζουν διαφορετική δυναμική αποδιέγερσης. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι προσεγγίζοντας χρονικά τις διεργασίες που συνοδεύουν την αποδιέγερση του ακτινοβολούμενου υλικού, υπάρχει δυνατότητα παρέμβασης στη μορφολογία και τις διαστάσεις των μεταφερόμενων δομών. Έτσι:

- Για το Cr και τον Zn, όπου η σύζευξη ηλεκτρονίου-φωτονίου είναι ισχυρή, οι αλλαγές στη μορφολογία πραγματοποιούνται στη διάρκεια του παλμού (200 fs), για το Cr και σε χρόνο κλίμακας μερικών ps για τον Zn.
- Στον Au, όπου η σύζευξη ηλεκτρονίου-φωτονίου είναι ασθενής, οι παρατηρούμενες μεταβολές στη μορφολογία και τις διαστάσεις, οι οποίες ολοκληρώνονται σε χρόνο 500 fs, αποδίδονται στις συγκρούσεις των διεγερμένων ηλεκτρονίων μεταξύ τους.

Οι δομές ZnO που αναπτύσσονται με χημική επεξεργασία δομών Zn που έχουν εναποτεθεί με χρήση απλών παλμών Ti:Sapphire, συνίσταται από νανοράβδους ZnO με διάμετρο 100 nm και τυχαία διεύθυνση ανάπτυξης. Τα όρια των δομών εμφανίζονται σαφή, ακόμα και για διαμέτρους μικρότερες από 10 μm .

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Y. Tak, K. Yong, "Controlled growth of well-aligned ZnO nanorod array using a novel solution method," *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19263-19269.
2. M.V. Shugaev, N.M. Bulgakova, "Thermodynamic and stress analysis of laser-induced forward transfer of metals," *Appl. Phys. A* 101 (2010) 103-109.
3. J. Hohlfeld, S.-S. Wellersho. J. Gudde, U. Conrad, V. Jahnke, and E. Matthias, "Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals," *Chem. Phys.* 251 (2000) 237-258.
4. D. Hare, J. Franken, and D. Dlott, "Coherent raman measurements of polymer thin-film pressure and temperature during picosecond laser ablation," *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5950-5960.
5. E. Leveugle, D.S.Ivanov and L.V. Zhigilei, "Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study," *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1643-1655.
6. J. Bohandy, B. Kim, and F. Adrian, "Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser," *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 1538-1539.
7. R. Bahnisch, W.Gross, A. Menschig, "Single-shot, high repetition rate metallic pattern transfer Microelectron," *Eng.* 50 (2000) 541-546.
8. K. Kyrkis, A. Andreadaki, D. Papazoglou and I. Zergioti, "Recent advances in laser processing of materials," chapter 7, pages 213-240, European Materials Research Society, Elsevier, Burlington, MA 01803, USA (2006).
9. G. Koundourakis, C. Rockstuhl, D. Papazoglou, A. Klini, I. Zergioti, N. Vainos and C. Fotakis, "Laser printing of active optical microstructures," *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 868.
10. P. Mogyrosi, T. Szorenyi, K. Ball, Z. Toth and I. Hevesi, "Pulsed laser ablative deposition of thin metal films," *Appl. Surf. Sci.* 36 (1989) 157-163.
11. E. Fogarassy, C. Fuchs, F. Kerherve, G. Hauchecorne, and J. Perriere, "Laser-induced forward transfer of high-Tc YBaCuO and BiSrCaCuO superconducting thin films," *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 457-459.
12. B. Thomas, A. Alloncle, P. Delaporte, M. Sentis, S. Sanaur, M. Barret, and P. Collot, "Experimental investigations of laser-induced forward transfer process of organic thin films," *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 1206-1210.
13. T. Sano, H. Yamada, T. Nakayama, and I. Miyamoto, "Experimental investigation of laser induced forward transfer process of metal thin films," *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 221-226.
14. D.A. Willis and V. Grosu, "Microdroplet deposition by laser-induced forward transfer," *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 244103.

15. D. Banks, C. Grivas, J. Mills, R. Eason, and I. Zergioti, "Nanodroplets deposited in microarrays by femtosecond Ti:Sapphire laser-induced forward transfer," *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 193107.
16. I. Zergioti, A. Karaiskou, D. Papazoglou, C. Fotakis, M. Kapsetaki, and D. Kafetzopoulos, "Time resolved Schlieren study of sub-picosecond and nanosecond laser transfer of biomaterials," *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 584-589.
17. W.A. Tolbert, I.-Y.S. Lee, M.M. Doxtader, E.W. Ellis, and D.D. Dlott, "High-speed color imaging by laser ablation transfer with a dynamic release layer: fundamental mechanisms," *J. Imag. Sci. Tech.* 37 (1993) 411-421.
18. P. Serra, J. Fernandez-Pradas, F. Berthet, M. Colina, J. Elvira, and J. Morenza, "Laser direct writing of biomolecule arrays," *Appl. Phys. A* 79 (2004) 949-952.
19. D. Toet, M.O. Thompson, P. Smith, and T. Sigmon, "Laser-assisted transfer of silicon by explosive hydrogen release," *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2170-2172.
20. D. Karnakis, T. Lippert, N. Ichinose, S. Kawanishi, and H. Fukumura, "Laser induced molecular transfer using ablation of a triazeno-polymer," *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 781-786.
21. B. Hopp, T. Smausz, Z. Antal, N. Kresz, Z. Bor, and D. Chrisey, "Absorbing film assisted laser induced forward transfer of fungi (trichoderma conidia)," *J. Appl.Phys.* 96 (2004) 3478-3481.
22. P. Serra, M. Colina, J. Fernandez-Pradas, L. Sevilla, and J. Morenza, "Preparation of functional DNA microarrays through laser-induced forward transfer," *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1639.
23. T. Mito, T. Tsujita, H.Masuhara, N. Hayashi, and K. Suzuki, "Hollowing and transfer of polymethyl methacrylate film propelled by laser ablation of triazeno polymer film," *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 805-806.
24. R. Fardel, M. Nagel, F. Nuesch, T. Lippert, and A. Wokaun, "Fabrication of organic light-emitting diode pixels by laser-assisted forward transfer," *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 061103.
25. P. Wu, B. Ringeisen, J. Callahan, M. Brooks, D. Bubb, H. Wu, A. Pique, B. Spargo, R. McGill, and D. Chrisey, "The deposition, structure, pattern deposition, and activity of biomaterial thin films by matrix-assisted pulsed-laser evaporation (maple) and maple direct write," *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 607-614.
26. A. Pique, D. Chrisey, R. Auyeung, J. Fitz-Gerald, H.Wu, R. McGill, S. Lakeou, P.Wu, V. Nguyen, and M. Duignan, "A novel laser transfer process for direct writing of electronic and sensor materials," *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.] (1999) S279-S284.
27. A. Ringeisen, D. Chrisey, A. Pique, H. Young, R. Modi, M. Bucaro, J. Jones-Meehan, and B. Spargo, "Generation of mesoscopic patterns of viable escherichia coli by ambient laser transfer," *Biomaterials* 23 (2002) 161-6.

28. D.B. Chrisey, A. Piqué, R. Modi, H.D. Wu, R.C.Y. Auyeung, H.D. Young, "Direct-writing of conformal mesoscopic electronic devices by MAPLE/DW," *Appl. Surf. Sci.* 168 (2000) 345-352.
29. J.M. Fitz-Gerald, A. Piqué, D.B. Chrisey, P.D. Rack, M. Zelenik, R.C.Y. Auyeung, and S. Lakeou, "Laser direct writing of phosphor screens for high-definition displays," *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1386.
30. R. Wartena, A.E. Curtright, C.B. Arnold, A. Piqué, and K.E. Swider-Lyons, "Li-ion microbatteries generated by a laser direct-write method," *J. Power Sources* 126 (2004) 193-202.
31. H. Kim, G.P. Kushto, C.B. Arnold, Z.H. Kafafi, A. Pique, "Laser processing of nanocrystalline TiO₂ films for dye-sensitized solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 464.
32. L. Landstrom, J. Klimstein, G. Schrems, K. Piglmayer, and D. Bauerle, "Single-step patterning and the fabrication of contact masks by laser-induced forward transfer," *Appl. Phys. A* 78 (2004) 537-548.
33. J. Bohandy, B. Kim, F. Adrian, and A. Jette, "Metal deposition at 532 nm using a laser transfer technique," *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 1158-1162.
34. H. Esrom, J. Zhang, U. Kogelschatz and A. Pedraza, "New approach of a laser-induced forward transfer for deposition of patterned thin metal films," *Appl. Surf. Sci.* 86 (1995) 202-207.
35. Z. Kantor, Z. Toth, and T. Szorenyi, "Metal pattern deposition by laser-induced forward transfer," *Appl. Surf. Sci.* 86 (1995) 196-201.
36. D. Young, R. Auyeung, A. Pique, D. Chrisey, and D. Dlott, "Plume and jetting regimes in a laser based forward transfer process as observed by time-resolved optical microscopy," *Appl. Surf. Sci.* 197-198 (2002) 181-187.
37. A. Pique, C. Arnold, R. Wartena, D. Weir, B. Pratap, K. Swider-Lyons, R. Kant and D. Chrisey, "Laser-induced forward transfer direct-write of miniature sensor and microbattery systems," *Proc. SPIE.* 4830 (2003) 182-188.
38. S. Chakraborty, H. Sakata, E. Yokoyama, M. Wakaki, and D. Chakravorty, "Laser-induced forward transfer technique for maskless patterning of amorphous V₂O₅ thin film," *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 638-643.
39. K.S. Kaur, R. Fardel, T.C. May-Smith, M. Nagel, D.P. Banks, C. Grivas, T. Lippert, and R.W. Eason, "Shadowgraphic studies of triazene assisted laser-induced forward transfer of ceramic thin films," *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 113119.
40. Z. Toth, Z. Kantor, P. Mogyorosi, and T. Szorenyi, "Surface patterning by pulsed laser induced transfer of metals and compounds," *Proc. SPIE.* 1279 (1990) 150-157.
41. J. Shaw-Stewart, B. Chu, T. Lippert, Y. Maniglio, M. Nagel, F. Nüesch, A. Wokaun, "Improved laser-induced forward transfer of organic semiconductor thin films by reducing the

- environmental pressure and controlling the substrate-substrate gap width,” *Appl. Phys. A* 105 (2011) 713-722.
42. J.R.H. Shaw-Stewart, T.K. Lippert, M. Nagel, F.A. Nüesch, A. Wokaun, “Sequential printing by Laser-Induced Forward Transfer to fabricate a polymer light-emitting diode pixel,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3535-3541.
 43. G. Blanchet, Y.-L. Loo, J. Rogers, F. Gao, and C. Fincher, “Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics,” *Appl. Phys. Lett.* 8 (2003) 463.
 44. W.A. Tolbert, I.Y. Sandy Lee, M.M. Doxtader, E.W. Ellis and D.D. Dlott, “High-speed color imaging by laser ablation transfer with a dynamic release layer: fundamental mechanisms,” *J. Imag. Sci. Tech.* 37 (1993) 411-421.
 45. I.Y.S. Lee, W.A. Tolbert, D.D. Dlott, M.M. Doxtader, D.M. Foley, D.R. Arnold and E.W. Ellis, “Dynamics of laser ablation transfer imaging investigated by ultrafast microscopy,” *J. Imag. Sci. Tech.* 36 (1992) 180-187.
 46. I. Zergioti, M. Makrygianni, P. Dimitrakis, P. Normand, S. Chatzandroulis, “Laser printing of polythiophene for organic electronics,” *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5148-5151.
 47. J. Barron, D. Krizman, and B. Ringeisen, “Laser printing of single cells: statistical analysis, cell viability and stress,” *Ann. Biomed. Eng.* 33 (2005) 121-130.
 48. B. Hopp, T. Smausz, Z. Antal, N. Kresz, Z. Bor, and D. Chrisey, Absorbing film assisted laser induced forward transfer of fungi (trichoderma conidia),” *J.Appl.Phys.* 96 (2004) 3478-3481.
 49. A. Palla-Papavlu, I. Paraico, J. Shaw-Stewart, V. Dinca, T. Savopol, E. Kovacs, T. Lippert, A. Wokaun, M. Dinescu, “Liposome micropatterning based on laser-induced forward transfer,” *Appl. Phys. A* 102 (2011) 651-659.
 50. A. Narazaki, T. Sato, R. Kurosaki, Y. Kawaguchi, and H. Niino, “Nano-and microdot array formation of FeSi₂ by nanosecond excimer laser-induced forward transfer,” *Appl. Phys. Exp.* 1 (2008) 057001.
 51. B. Banks, C. Grivas, J. Mills, R. Eason, and I. Zergioti, “Nanodroplets deposited in microarrays by femtosecond Ti:Sapphire laser-induced forward transfer,” *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 193107.
 52. I. Zergioti, A. Karaiskou, D. Papazoglou, C. Fotakis, M. Kapsetaki, and D. Kafetzopoulos, “Femtosecond laser microprinting of biomaterials,” *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 163902.
 53. A. Bullock, and P. Bolton, “Laser-induced back ablation of aluminium thin films using picosecond laser pulses,” *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 460-465.
 54. R. Bahnisch, W. Gross, and A. Menschig, “Single-shot, high repetition rate metallic pattern transfer,” *Microelectron. Eng.* 50 (2000) 541-546.
 55. D. Papazoglou, A. Karaiskou, I. Zergioti, and C. Fotakis, “Shadowgraphic imaging of the sub-ps laser-induced forward transfer process,” *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1594.

56. B. Tan, K. Venkatakrishnan, and K. Tok, "Selective surface texturing using femtosecond pulsed laser induced forward transfer," *Appl. Surf. Sci.* 207 (2003) 365-371.
57. I. Zergioti, D. Papazoglou, A. Karaiskou, C. Fotakis, E. Gamaly, and A. Rode, "A comparative schlieren imaging study between ns and sub-ps laser forward transfer of Cr," *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003) 177-180.
58. B. Banks, C. Grivas, I. Zergioti, and R. Eason, "Ballistic laser-assisted solid transfer (blast) from a thin film precursor," *Opt. Express* 16 (2008) 3249-3254.
59. L. Yang, C. Wang, X. Ni, Z. Wang, W. Jia, and L. Chai, "Microdroplet deposition of copper film by femtosecond laser-induced forward transfer," *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 161110.
60. B. Germain, L. Charron, L. Lilge, and Y. Tsui, "Electrodes for microfluidic devices produced by laser induced forward transfer," *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8328-8333.
61. A. Klini, P.A. Loukakos, D. Gray, A. Manousaki, C. Fotakis, "Laser Induced Forward Transfer of metals by temporally shaped femtosecond laser pulses," *Opt. Express* 16 (2008) 11300-11309.
62. A. Klini, A. Mourka, V. Dinca, C. Fotakis, F. Claeysens, "ZnO nanorod micropatterning via laser-induced forward transfer," *App. Phys. A* 87 (2007) 17-22.
63. K.S. Kaur¹, A.Z. Subramanian, Y.J. Ying, D.P. Banks, M. Feinaeugle, P. Horak, V. Apostolopoulos, C.L. Sones, S. Mailis, R.W.Eason, "Waveguide mode filters fabricated using laser-induced forward transfer," *Opt. Express* 19 (2011) 9814-9819.
64. C.L. Sones, M. Feinaeugle, A. Sposito, B. Gholipour, R.W. Eason, "Laser-Induced Forward Transfer-printing of focused ion beam pre-machined crystalline magneto-optic yttrium iron garnet micro-discs," *Opt. Express* 20 (2012) 15171-15179.
65. D.P. Banks, K. Kaur, R. Gazia, R. Fardel, M. Nagel, T. Lippert, R.W. Eason, "Triazene photopolymer dynamic release layer-assisted femtosecond laser-induced forward transfer with an active carrier substrate," *Europhys. Lett.* 83 (2008) 38003-9.
66. K.S. Kaur, M. Feinaeugle, D.P. Banks, J.Y. Ou, F. Di Pietrantonio, E. Verona, C.L. Sones, R.W. Eason, "Laser-induced forward transfer of focused ion beam pre-machined donors," *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6650-6653.
67. M. Sanz, M. Walczak, M. Oujja, C. Domingo, A. Klini, E. L. Papadopoulou, C. Fotakis, M. Castillejo, "Femtosecond laser deposition of TiO₂ by laser induced forward transfer," *Thin Solid Films* 518 (2010) 5525-5529.
68. E.L. Papadopoulou, E. Axente, E. Magoulakis, C. Fotakis, P.A. Loukakos, "Laser induced forward transfer of metal oxides using femtosecond double pulses," *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 508-511.
69. M.L. Tseng, B.H. Chen, C.H. Chu, C.M. Chang, W. ChihLin, N.-Nan Chu, M. Mansuripur, A.Q. Liu, and D.P. Tsai "Fabrication of phase-change chalcogenide Ge₂Sb₂Te₅ patterns by laser-induced forward Transfer," *Opt. Express* 19 (2011) 16975-16984.

70. M.L. Tseng, P.C. Wu, S. Sun, C.M. Chang, W.T. Chen, C.H. Chu, P.-Li Chen, L. Zhou, D.-Wei Huang, T.-Jen Yen, and D.P. Tsai, "Fabrication of multilayer metamaterials by femtosecond laser-induced forward-transfer technique," *Laser Photonics Rev.* 6 (2012) 702-707.
71. I.Y.S. Lee, W.A. Tolbert, D.D. Dlott, M.M. Doxtader, D.M. Foley, D.R. Arnold and E.W. Ellis, "Dynamics of laser ablation transfer imaging investigated by ultrafast Microscopy," *J. Imag. Sci. Tech.* 36. (1992) 180-187.
72. K.S. Kaur, R. Fardel, T. C. May-Smith, M. Nagel, D. P. Banks, C. Grivas, T. Lippert, and R. W. Eason, "Shadowgraphic studies of triazene assisted laser-induced forward transfer of ceramic thin films," *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 113119-113127.
73. K.T. Gahagan, D.S. Moore, D.J. Funk, J.H. Reho, and R.L. Rabie, "Ultrafast interferometric microscopy for laser driven shock wave characterization," *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3679-3682.
74. R. Baseman and N. Froberg, "Minimum fluence for laser blow-off of thin gold films at 248 and 532 nm," *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 1412.
75. T.C. Röder, J.R. Köhler, "Physical model for the laser induced forward transfer process," *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 071603.
76. V. Tsouti, C. Boutopoulos, I. Zergioti, S. Chatzandroulis, "Capacitive microsystems for biological sensing," *Biosens. Bioelectron.* 27 (2011) 1-11.
77. G. Tsekenis, M. Chatzipetrou, J. Tanner, S. Chatzandroulis, D. Thanos, D. Tsoukalas, I. Zergioti, "Surface functionalization studies and direct laser printing of oligonucleotides toward the fabrication of a micromembrane DNA capacitive biosensor," *Sens. Actuat. B* 175 (2012) 123-131.
78. R.C.Y. Auyeung, H. Kim, N.A. Charipar, A.J. Birnbaum, S.A. Mathews, A. Piqué, "Laser forward transfer based on a spatial light modulator" *Appl. Phys. A* 102 (2011) 21-26.
79. I. Zergioti, S. Mailis, N.A. Vainos, P. Papakonstantinou, C. Kalpouzos, C.P. Grigoropoulos and C. Fotakis, "Microdeposition of metal and oxide structures using ultrashort laser Pulses," *Appl. Phys. A* 66 (1998) 579-582.
80. Z.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M.J. Mcdermott, M.A. Rodriguez, H. Konishi and H. Xu, "Complex and oriented ZnO nanostructures," *Nat. Mat.* 2 (2003) 821-826.
81. A.B. Djurišić, Y.H. Leung, "Optical properties of ZnO nanostructures," *Small* 2 (2006) 944-961
82. J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, E. Matthias, "Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals," *Chem. Phys.* 251 (2000) 237-258.
83. M. Hase, K. Ishioka, J. Demsar, K. Ushida, and M. Kitajima, "Ultrafast dynamics of coherent optical phonons and nonequilibrium electrons in transition metals," *Phys. Rev. B* 71 (2005) 184301-9.

84. H. Hirori, T. Tachizaki, O. Matsuda, and O.B. Wright, "Electron dynamics in chromium probed with 20-fs optical pulses," *Phys. Rev. B* 68 (2003) 113102-4.
85. A.M. Weiner, "Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators," *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 1929-1960.
86. C. Germain, Y.Y. Tsui, "Femtosecond Laser Induced Forward Transfer of Materials," *icmens, 2003 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'03)* (2003) p. 44.
87. D.P. Banks, C. Grivas, J. D. Mills, R. W. Eason, I. Zergioti, "Nanodroplets deposited in microarrays by femtosecond Ti:Sapphire laser-induced forward transfer," *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 193107.
88. L. Yang, C.-Y. Wang, X.-C. Ni, Z.-Y. Wang, W. Jia, and L. Chai, "Microdroplet deposition of copper film by femtosecond laser-induced forward transfer," *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 161110.
89. D.G. Papazoglou, A. Karaiskou, I. Zergioti, and C. Fotakis, "Shadowgraphic imaging of the sub-ps laser-induced forward transfer process," *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1594.
90. E. Leveugle, D.S. Ivanov and L.V. Zhigilei, "Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study," *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1643-1655.
91. P.A. Loukakos, C. Kalpouzos, I.E. Perakis, Z. Hatzopoulos, M. Sfindourakis, G. Kostantinidis, and C. Fotakis, "Role of As precipitates on ultrafast electron trapping in low-temperature-grown GaAs and AlGaAs alloys," *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 9863-9867.
92. N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée, and C. Flytzanis, "Nonequilibrium Electron Interactions in Metal Films," *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 922-925.
93. H.E. Elsayed-Ali, T.B. Norris, M.A. Pessot, and G.A. Mourou, "Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper," *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1212-1215.
94. C. Voisin, D. Christofilos, P.A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Broyer, "Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles," *Phys. Rev. B* 69 (2004) 195416.
95. M. Lisowski, P.A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl, M. Wolf, "Ultra-fast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)," *Appl. Phys. A* 78 (2004) 165-176.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Επίπεδες επιστρώσεις νανοράβδων ZnO ως αισθητήρες στην ανίχνευση αιθανόλης

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι ιδιότητες, με έμφαση στην εκπομπή φωταύγειας, νανοράβδων ZnO που αναπτύχθηκαν, υπό μορφή συνεχούς επίστρωσης, σε επίπεδα υποστρώματα άμορφου γυαλιού και χαλαζία (SiO₂). Αντικείμενο της μελέτης αποτελεί η συμπεριφορά της εκπομπής φωταύγειας των νανοράβδων ZnO παρουσία ατμών αιθανόλης, με στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής των δομών αυτών, ως οπτικοί αισθητήρες αερίων.

3.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ZnO

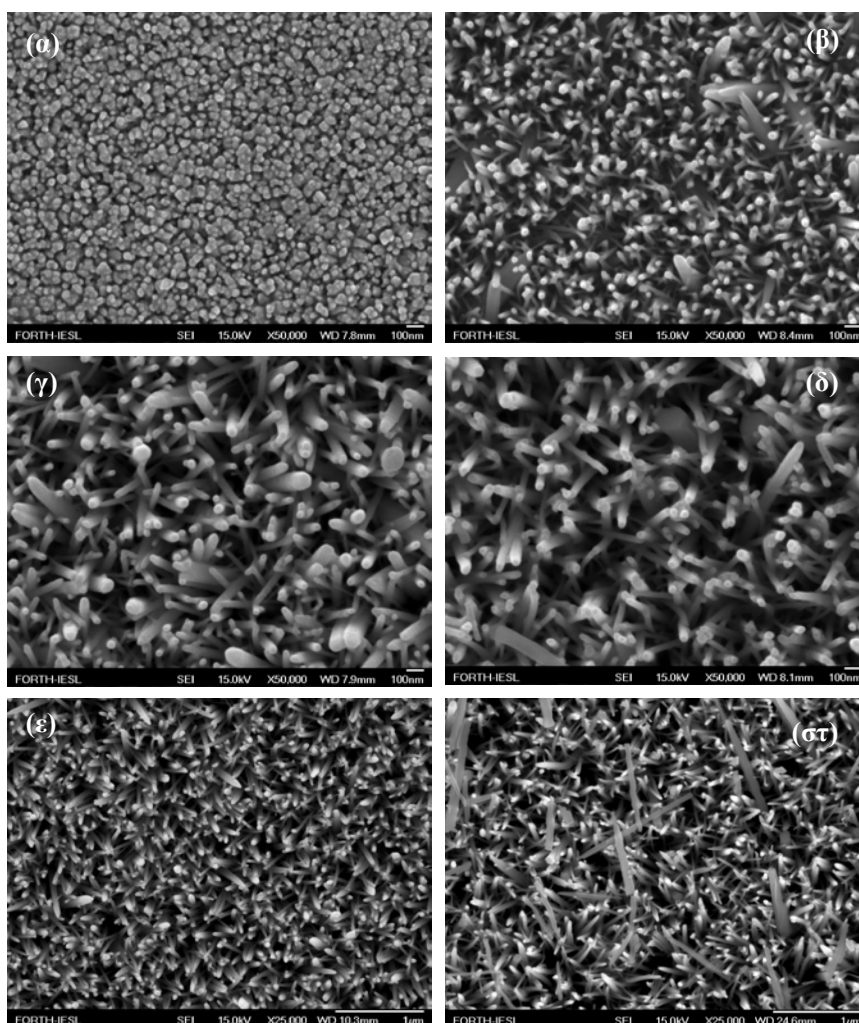
Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την ανάπτυξη των νανοράβδων, είναι ίδια με τη μέθοδο ανάπτυξης μικροδομημένων συστοιχιών ZnO και περιγράφεται στην παράγραφο 2.2. Για την εναπόθεση των απαιτούμενων πρόδρομων επιστρώσεων Zn, χρησιμοποιήθηκε τεχνική εναπόθεσης με λέιζερ (PLD). Πηγή ακτινοβολίας αποτελεί ένα λέιζερ διηγευμένων διμερών (KrF excimer λέιζερ, $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 30 \text{ ns}$), το οποίο εστιάζεται σε στόχο ψευδαργύρου Zn (99.99%) με πυκνότητα ενέργειας 1.3 J/cm^2 . Χρησιμοποιήθηκαν 2500 παλμοί σε συχνότητα 10 Hz, ενώ η απόσταση στόχου υποστρώματος ήταν ίση με 6 cm. Η παραγόμενη επίστρωση έχει πάχος 40 nm. Οι διαστάσεις των επιστρώσεων επιλέχθηκαν να είναι $8 \times 8 \text{ mm}^2$, ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη εναπόθεση.

Ακολούθησε εμβάπτιση σε διάλυμα Zn(NO₃)₂ και αμμωνίας NH₃ (ενότητα 6.2), το οποίο διατηρείται σε θερμοκρασία 90 °C, για χρονικό διάστημα 0.5-3 h, για την ανάπτυξη επιστρώσεων νανοράβδων ZnO.

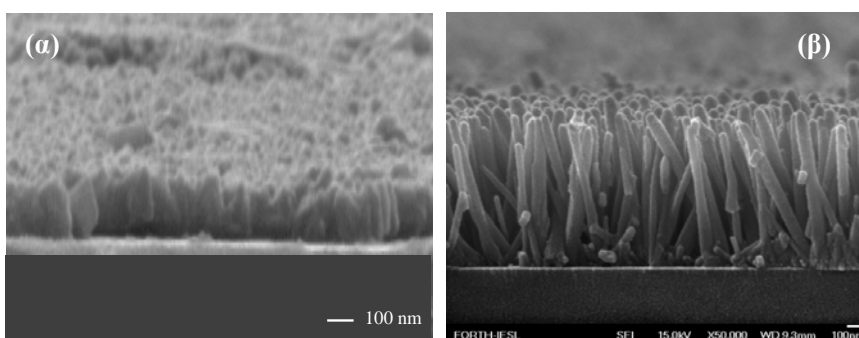
3.1.1 Μορφολογία

Η εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία, ανέδειξε την ύπαρξη νανοράβδων ZnO με σταθερή πυκνότητα σε όλη την επιφάνεια της εναπόθεσης. Οι διαστάσεις και η πυκνότητα

των νανοράβδων, διαφέρουν με το χρόνο ανάπτυξης στο χημικό διάλυμα. Στον πίνακα 3.1.1 παρουσιάζονται οι τιμές των μεγεθών αυτών για τα δείγματα μελέτης.



Εικόνα 3.1.1: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) επιστρώσεων νανοράβδων ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα γυαλιού για (α) 30 min (β) 60 min (γ) 85 min (ε) 180 min και σε χαλαζία για (δ) 85 min (στ) 180 min στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης.



Εικόνα 3.1.2: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) από τομές επιστρώσεων νανοράβδων ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε γυαλί για (α) 30 min και (β) 85 min.

Στην εικόνα 3.1.1α, β και γ δίνονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από νανοράβδους ZnO σε γυαλί, μετά από χημική ανάπτυξη για χρονικό διάστημα 30, 60 και 85 min, αντίστοιχα. Στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης (εικόνα 3.1.1α και 3.1.2α), οι νανοράβδοι έχουν αναπτυχθεί κάθετα στην επιφάνεια, με συμπαγή δομή, ακολουθώντας ενδεχομένως τη μωσαϊκότητα της πρόδρομης επίστρωσης Zn. Η διάμετρος και το μήκος τους είναι 40 και 200 nm, αντίστοιχα, και έχουν πυκνότητα $500 \mu\text{m}^{-2}$. Με το χρόνο παραμονής στο διάλυμα, αυξάνεται η διάμετρος και εντονότερα το μήκος των νανοράβδων (εικόνα 3.1.2α και β), υποδεικνύοντας εντονότερη κατακόρυφη αντί πλευρικής ανάπτυξης. Κατά συνέπεια οι νανοράβδοι εμφανίζονται με μικρότερη κατευθυντικότητα, ως προς το υπόστρωμα και με μικρότερη πυκνότητα, όπως φαίνεται στις εικόνες 3.1.1β και 3.1.1γ.

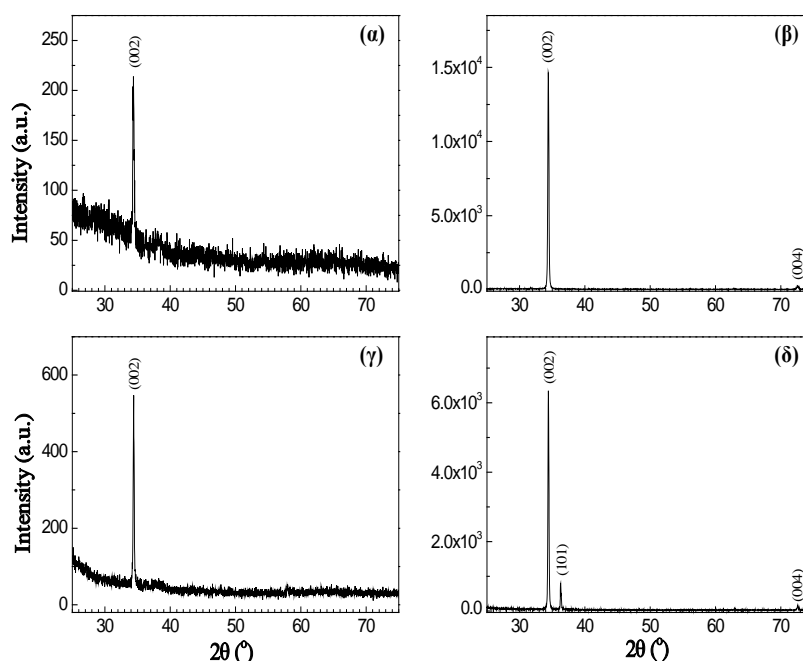
Πίνακας 3.1.1: Χαρακτηριστικά νανοράβδων ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε γυαλί, για διαφορετικούς χρόνους χημικής ανάπτυξης.

Χρόνος ανάπτυξης (min)	30	60	85	180
Διάμετρος (nm)	40	60	80	80
Μήκος (nm)	200	-	1000	-
Πυκνότητα (μm^{-2})	500	160	80	80

Τα χαρακτηριστικά των νανοράβδων, ως προς την πυκνότητα και τις διαστάσεις, που αναπτύχθηκαν στα υποστρώματα χαλαζία και γυαλιού, για αντίστοιχους χρόνους ανάπτυξης δεν παρουσιάζουν συστηματικές διαφορές. Για αντιπαράθεση, δίνονται τα είδωλα γ, δ και ε, στ της εικόνας 3.1.1, τα οποία απεικονίζουν νανοράβδους ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε γυαλί και χαλαζία για 85 min και 3 ώρες αντίστοιχα.

3.1.2 Κρυσταλλική δομή

Η κρυσταλλική δομή των νανοράβδων ZnO εξετάστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Στην εικόνα 3.1.3 δίνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, για νανοράβδους ZnO που έχουν εναποτεθεί σε γυαλί (εικόνα 3.1.3α, β) και χαλαζία (εικόνα 3.1.3γ, δ), για διάφορους χρόνους χημικής ανάπτυξης. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι κορυφές του ZnO που προκύπτουν είναι χαρακτηριστικές της εξαγωνικής δομής βουρτσίτη, ενώ δεν εμφανίζονται κορυφές που να αποδίδονται σε Zn ή άλλες προσμίξεις. Η (002) κορυφή είναι κυρίαρχη, υποδεικνύοντας ότι οι νανοράβδοι ZnO παρουσιάζουν ανάπτυξη κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [001].



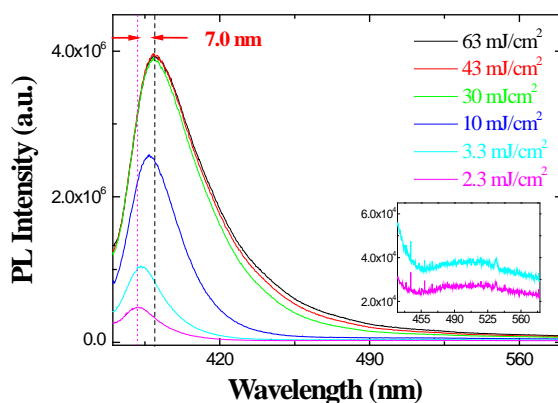
Εικόνα 3.1.3: Διαγράμματα ακτίνων-X νανοράβδων ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε υποστρώμα γυαλιού για: (α) 30 min (β) 3 ώρες και χαλαζία: (γ) 30 min (δ) 85 min στο διάλυμα ανάπτυξης.

3.1.2 Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες των επιστρώσεων μελετήθηκαν με φασματοσκοπία φωταύγειας, σε θερμοκρασία δωματίου, εντός ειδικά σχεδιασμένου οπτικού θαλάμου από ανοξειδωτο χάλυβα, όπου είναι δυνατή η ροή αερίων. Ο θάλαμος διαθέτει παράθυρο από χαλαζία, το οποίο επιτρέπει την ακτινοβολήση του υλικού με λέιζερ, καθώς και τη καταγραφή του εκπεμπόμενου φθορισμού. Λεπτομέρειες για το θάλαμο μετρήσεων βρίσκονται στην ενότητα 6.5.1.

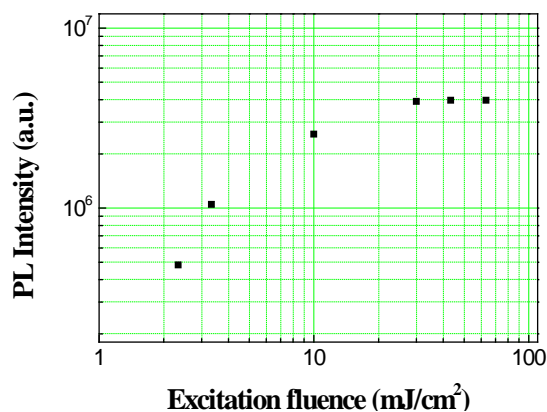
Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε η τρίτη αρμονική ενός Nd:YAG λέιζερ ($\lambda = 355$ nm) με διάρκεια παλμού $\tau = 8$ ns και διάμετρο επιφάνειας διέγερσης 2 mm, σε γωνία πρόσπτωσης 45° . Η συλλογή του φθορισμού γίνεται σε γωνία 45° ως προς την κάθετη στην επιφάνεια του δείγματος, το οποίο βρίσκεται σε απόσταση 1 cm, πίσω από το παράθυρο του θαλάμου. Τα φάσματα είναι συλλογή δεδομένων που προκύπτουν από 100 παλμούς, με το λέιζερ να λειτουργεί σε ρυθμό επανάληψης 5 Hz. Στην είσοδο του φασματογράφου έχει τοποθετηθεί οπτικό φίλτρο αποκοπής ($\lambda_{50\%} = 385$ nm).

Οι βασικές μετρήσεις περιλαμβάνουν την καταγραφή φασμάτων φωταύγειας των νανοράβδων ZnO στα δύο τύπου υποστρώματα, γυαλί και χαλαζία, για μια ευρεία κλίμακα τιμών πυκνότητας ενέργειας διέγερσης, σε διαφορετικές περιοχές των εναποθέσεων, που έχουν αναπτυχθεί σε διαφορετικούς χρόνους (0.5-3h), με στόχο τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων και του φαινομένου του φθορισμού.



Εικόνα 3.1.4: Φάσματα εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από επίστρωση νανοράβδων ZnO (υπόστρωμα γυαλί, 3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας άντλησης, με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου. Η στικτή και η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύουν τη φασματική θέση της μέγιστης φωταύγειας, για την ελάχιστη (2.3 mJ/cm^2) και μέγιστη πυκνότητα ενέργειας αντίστοιχα (63 mJ/cm^2).

Στο διάγραμμα της εικόνας 3.1.4 παρουσιάζονται τυπικά, διορθωμένα ως προς την διαπερατότητα του φίλτρου, φάσματα φωταύγειας, για διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας διέγερσης 2.3 έως 63 mJ/cm^2 , για τις νανοράβδους ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα γυαλιού, για 3 ώρες στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης. Αντίστοιχα, στην καμπύλη της εικόνας 3.1.5, δίνεται η εξάρτηση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, από τις τιμές πυκνότητας ενέργειας άντλησης.



Εικόνα 3.1.5: Ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης κατά τη διέγερση δείγματος νανοράβδων ZnO (υπόστρωμα γυαλί, 3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου.

Στο εύρος τιμών πυκνότητας ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε για την άντληση των δειγμάτων, η εκπεμπόμενη φωταύγεια είναι η χαρακτηριστική για το ZnO (εικόνα 3.1.4), η οποία εμφανίζεται στο εγγύς υπεριώδες και αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του υλικού (μετάβαση από ζώνη σε ζώνη, ενότητα 1.1.3). Σε αντίθεση με την έντονη εκπομπή στο

υπεριώδες, η συχνά παρατηρούμενη εκπομπή στο ορατό είναι πολύ ασθενής (ένθετο στην 3.1.4), υποδηλώνοντας την υψηλή κρυσταλλική ποιότητα των νανοράβδων. Εμφανίζεται για πυκνότητα ενέργειας μικρότερη από 3.3 mJ/cm^2 , σε μήκος κύματος περίπου 510 nm , και αποδίδεται σε κενά οξυγόνου στον κρύσταλλο του ZnO [1].

Από το ίδιο διάγραμμα φαίνεται επίσης ότι η θέση του μεγίστου του εκπεμπόμενου φθορισμού μετατοπίζεται, προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (ή αντιστοίχως σε μικρότερες ενέργειες), αυξανόμενης της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, έως την τιμή 30 mJ/cm^2 . Η στικτή και η διακεκομμένη γραμμή στο διάγραμμα υποδεικνύουν τη φασματική θέση της μέγιστης φωταύγειας, 381.8 nm (3.248 eV) και 389.0 nm (3.188 eV), για την ελάχιστη (2.3 mJ/cm^2) και μέγιστη πυκνότητα ενέργειας (63 mJ/cm^2), αντίστοιχα. Η φασματική μετατόπιση είναι 7 nm περίπου και αντιστοιχεί σε ενέργεια 60 meV . Παράλληλα, από την καμπύλη της εικόνας 3.1.5 είναι φανερό ότι στην αντίστοιχη περιοχή τιμών πυκνότητας ενέργειας ($2.3\text{-}30 \text{ mJ/cm}^2$), η ένταση εκπομπής αυξάνεται με την πυκνότητα ενέργεια άντλησης. Όταν η πυκνότητα ενέργειας, υπερβαίνει την τιμή 30 mJ/cm^2 , η φασματική θέση του μεγίστου της εκπομπής σταθεροποιείται (εικόνα 3.1.4) και ταυτόχρονα η εκπεμπόμενη φωταύγεια φτάνει σε επίπεδα κορεσμού (εικόνα 3.1.5).

Οι παρατηρήσεις αυτές συνδέονται με τη χρήση υψηλής πυκνότητας ενέργειας άντλησης και αποδίδονται στην κατάσταση πλάσματος ηλεκτρονίων-οπών, στην οποία μεταβαίνει το σύστημα (ενότητα 1.1.3), λόγω της εξαιρετικά μεγάλης αύξησης των διεγερμένων φορέων. Είναι γνωστό ότι, η μετάβαση σε αυτή τη, μεταλλικού τύπου κατάσταση, υφίσταται όταν η συγκέντρωση των διεγερμένων φορέων, υπερβαίνει την τιμή που αντιστοιχεί στη πυκνότητα Mott και έχει ως αποτέλεσμα την παρατηρούμενη συρρίκνωση του ενεργειακού χάσματος (band gap renormalization) και τη μη γραμμικότητα στη σχέση έντασης εκπομπής και πυκνότητας ενέργειας άντλησης.

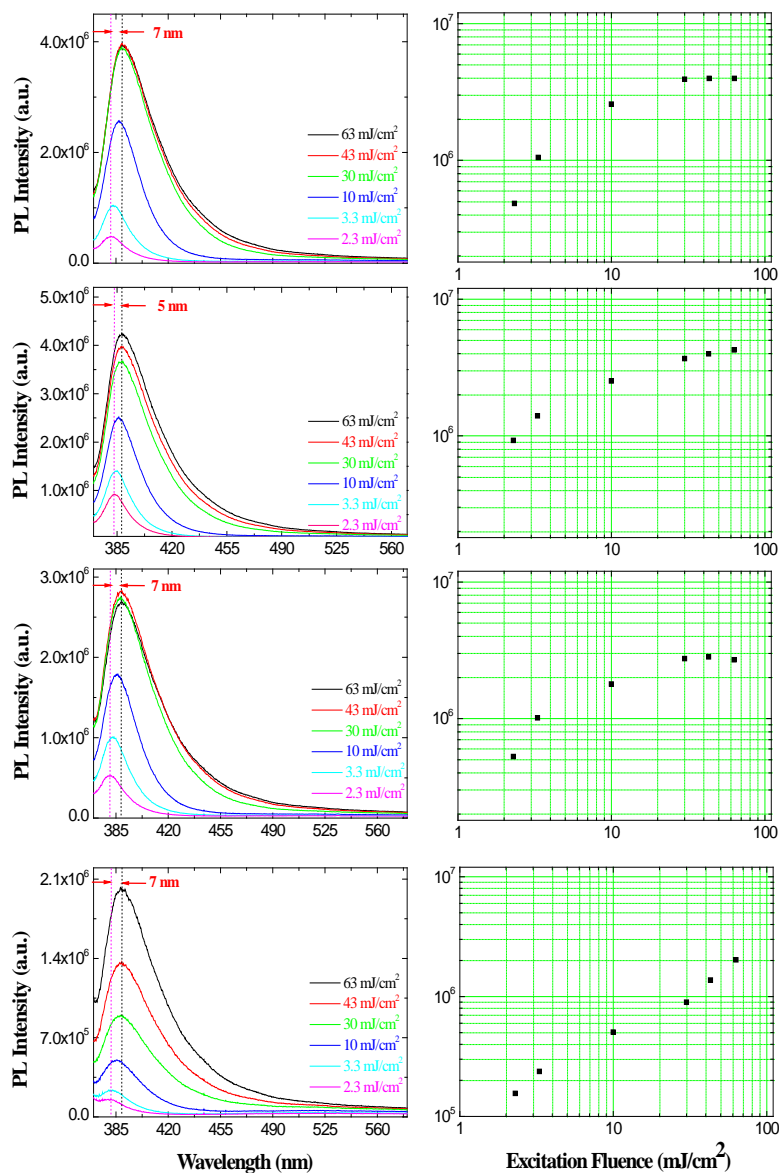
Πράγματι, χρησιμοποιώντας τη σχέση [2,3]:

$$n_e = \frac{I_{exc} \tau}{h \nu_{exc} l} \quad 3.1$$

όπου I_{exc} η πυκνότητα ισχύος διέγερσης, $h \nu_{exc}$ η ενέργεια των φωτονίων διέγερσης, τ , ο χαρακτηριστικός χρόνος ζωής της φωταύγειας (200 ps) [3], l το βάθος οπτικής απορρόφησης ($l = \alpha^{-1} = (2.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-1})^{-1} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ cm}$) [4] και θεωρώντας ότι κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου οπής, η συγκέντρωση διεγερμένων φορέων κατά την άντληση με πυκνότητα ενέργειας 2.3 mJ/cm^2 είναι περίπου $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Δηλαδή, μεγαλύτερη από την πυκνότητα Mott για το ZnO ($1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [5] για το εύρος τιμών πυκνότητας ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε.

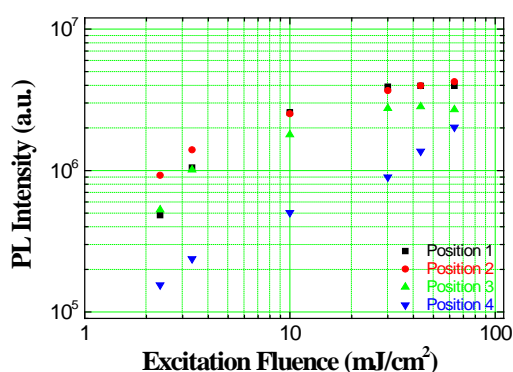
Από τα καταγεγραμμένα φάσματα στις 4 περιοχές του ίδιου δείγματος (διαστάσεων $4 \times 4 \text{ mm}^2$), συνολικής επιφάνειας $8 \times 8 \text{ mm}^2$, προκύπτουν οι καμπύλες του σχήματος 3.1.6, όπου φαίνεται η εξάρτηση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φωταύγειας, από την πυκνότητα ενέργειας άντλησης. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο διάγραμμα της εικόνας 3.1.7. Είναι φανερό ότι η ένταση εκπομπής σε μία περιοχή του

δείγματος δε φτάνει σε κορεσμό (εικόνα 3.1.7, 4^ο διάγραμμα), υπονοώντας υλικό με διαφορετικές ιδιότητες.



Εικόνα 3.1.6: Φάσματα (αριστερή στήλη) και ένταση (δεξιά στήλη) εκπεμπόμενης φωταύγειας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης κατά τη διέγερση δείγματος νανοράβδων ZnO (υπόστρωμα γυαλί, 3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης ~ 3 mm² και θερμοκρασία δωματίου, σε διάφορες περιοχές δείγματος συνολικής επιφάνειας 8x8 mm².

Για την πληρέστερη αξιολόγηση της ομοιομορφίας των δειγμάτων, υπολογίστηκε η φασματική θέση (λ_{\max}) και το εύρος στο μισό της μέγιστης έντασης (FWHM) για τις διάφορες περιοχές του δείγματος, κατόπιν διέγερσης με πυκνότητες ενέργειας από 3.3 έως 30 mJ/cm². Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στον πίνακα 3.1.2.



Εικόνα 3.1.7: Ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης κατά τη διέγερση δείγματος νανοράβδων ZnO (υπόστρωμα γυαλί, 3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου, σε διάφορες περιοχές δείγματος συνολικής επιφάνειας $8 \times 8 \text{ mm}^2$.

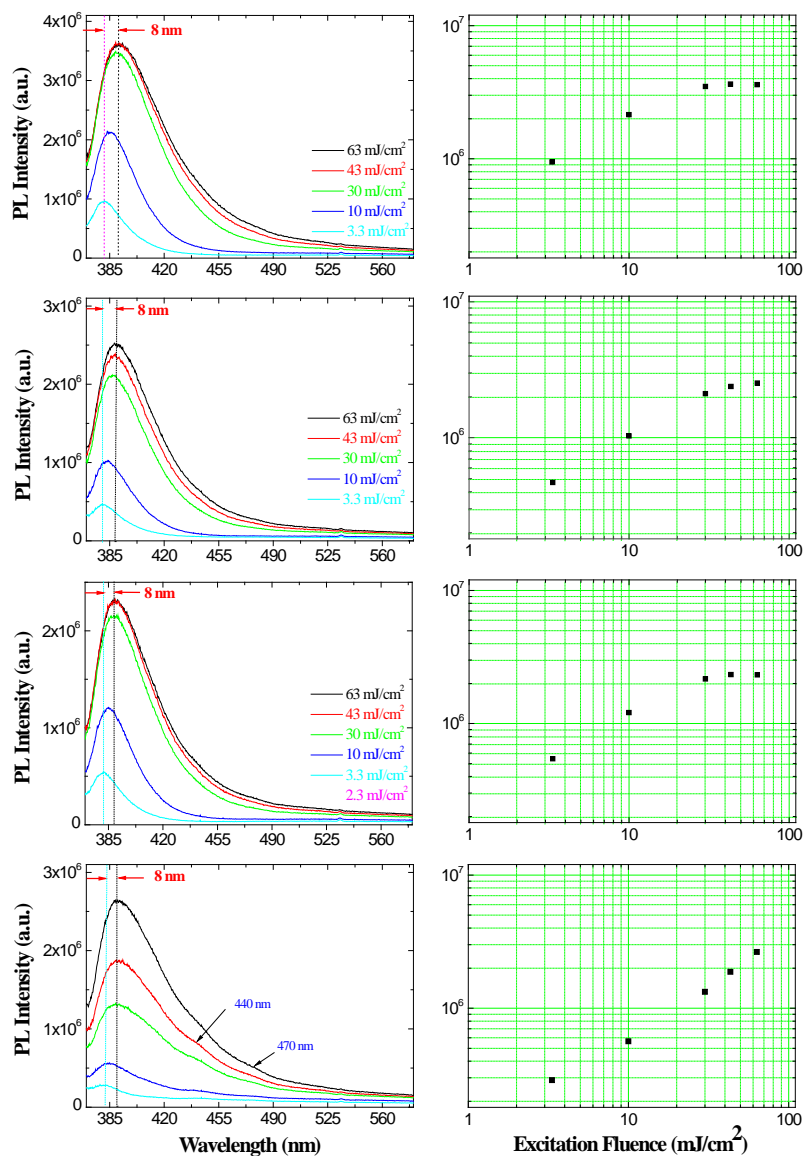
Πίνακας 3.1.2: Χαρακτηριστικά εκπομπής φωταύγειας δείγματος ZnO (υπόστρωμα γυαλί, 3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz) διαφορετικής πυκνότητας ενέργειας, σε διάφορες περιοχές δείγματος συνολικής επιφάνειας $8 \times 8 \text{ mm}^2$.

Πυκνότητα ενέργειας διέγερσης (mJ/cm^2)	Περιοχή δείγματος	1	2	3	4
30	λ_{max} (nm)	389.1	387.4	388.0	387.8
	FWHM (nm)	28.8	26.2	26.9	24.1
10	λ_{max} (nm)	386.9	386.0	385.6	385.6
	FWHM (nm)	21.9	19.6	20.0	17.4
3.3	λ_{max} (nm)	382.8	384.4	382.8	382.0
	FWHM (nm)	15.1	14.8	15.0	10.0
	UV (a.u.)	616000	923000	540000	60400
	VIS (a.u.)	4200	2000	1800	9700
	UV/VIS	147	462	300	6

Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται η τιμή της έντασης της κορυφής στο υπεριώδες (UV) και στο ορατό (VIS) καθώς και ο μεταξύ τους λόγος (UV/VIS) για πυκνότητα ενέργειας $3.3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Καθώς η κορυφή στο ορατό προέρχεται από μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων των ατελειών του υλικού, ο λόγος των δύο κορυφών αποτελεί δείκτη της κρυσταλλικής ποιότητας του αναπτυσσόμενου υλικού [1].

Είναι φανερό ότι για την περιοχή του δείγματος με τη διαφορετική σχέση ένταση εκπομπής-πυκνότητα ενέργειας διέγερσης, (εικόνα 3.1.6, 3^ο διάγραμμα), ο λόγος UV/VIS είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερος από τον αντίστοιχο λόγο στις άλλες περιοχές,

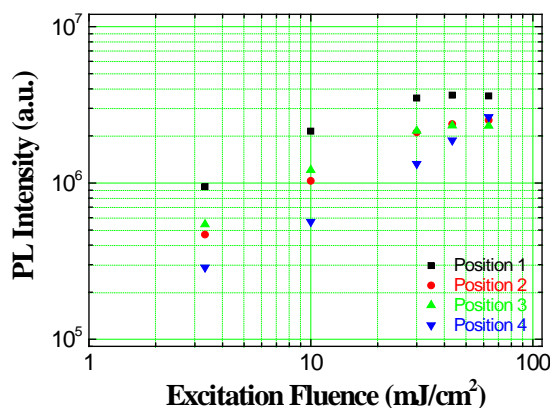
ενισχύοντας την υπόθεση για υλικό με διαφορετικές ιδιότητες [6]. Ο έλεγχος με ηλεκτρονική μικροσκοπία δεν ανέδειξε εμφανείς μορφολογικές διαφορές, σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές, υποδεικνύοντας ότι ο οπτικός χαρακτηρισμός είναι μεγαλύτερης ευαισθησίας μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών.



Εικόνα 3.1.8: Φάσματα (αριστερή στήλη) και ένταση (δεξιά στήλη) εκπεμπόμενης φωταύγειας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης κατά τη διέγερση δείγματος νανοράβδων ZnO (υπόστρωμα χαλαζίας, 3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέση παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου, σε διάφορες περιοχές δείγματος συνολικής επιφάνειας $8 \times 8 \text{ mm}^2$.

Παρόμοιες παρατηρήσεις προκύπτουν από την ανάλυση των φασμάτων φωταύγειας από τα αντλούμενα δείγματα νανοράβδων ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε χαλαζία (διαγράμματα 3.1.8 και 3.1.9), με τη μετατόπιση του μεγίστου της εκπομπής να είναι περίπου 8 nm. Όπως

ισχύει και για την περίπτωση ανάπτυξης νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα γυαλιού, για τιμές πυκνότητας ενέργειας άντλησης, μεγαλύτερες από 30 mJ/cm^2 , η εκπεμπόμενη φωταύγεια φτάνει σε κορεσμό σε όλες, εκτός μίας περιοχής του αντίστοιχου δείγματος.



Εικόνα 3.1.9: Ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης κατά τη διέγερση δείγματος νανοράβδων ZnO (υπόστρωμα χαλαζία, τρεις ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 3.1.3: Χαρακτηριστικά εκπομπής φωταύγειας δείγματος ZnO (υπόστρωμα χαλαζία, 3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz) διαφορετικής πυκνότητας ενέργειας, σε διάφορες περιοχές δείγματος συνολικής επιφάνειας $8 \times 8 \text{ mm}^2$.

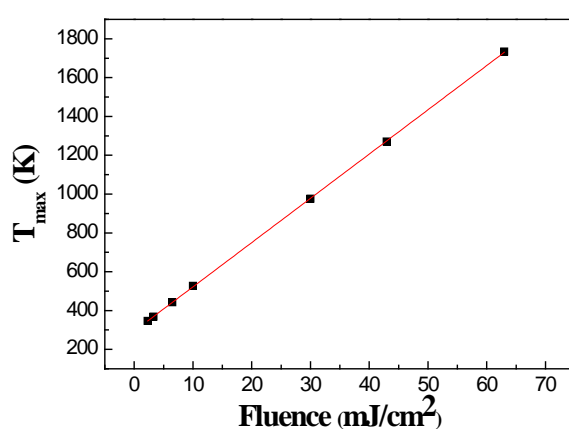
Πυκνότητα ενέργειας διέγερσης (mJ/cm^2)	Περιοχή δείγματος	1	2	3	4
30	λ_{max} (nm)	388.9	386.9	388.6	389.1
	FWHM (nm)	31.8	26.9	29.5	34.0
10	λ_{max} (nm)	385.2	383.3	385.0	384.4
	FWHM (nm)	22.4	19.1	20.6	18.5
3.3	λ_{max} (nm)	381.3	380.5	381.6	381.0
	FWHM (nm)	14.8	12.4	13.6	10.5

3.1.3 Υπολογισμός της μεταβολής θερμοκρασίας κατά την οπτική διέγερση των νανοράβδων ZnO.

Είναι γνωστός ο σημαντικός ρόλος της θερμοκρασίας στις διεργασίες ανίχνευσης αερίων σε επιφάνειες ημιαγωγικών νανοδομών και σημειώνεται ότι μετρήσεις αγωγιμότητας

διεξαγόμενες σε υψηλή θερμοκρασία (περίπου 300-600° C) επιτυγχάνουν αυξημένη ευαισθησία. Οι μετρήσεις που περιγράφονται στην παρούσα εργασία πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου αλλά με δεδομένη την παλμική φύση της διέγερσης είναι δυνατό να προκαλείται παροδική αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Για το σκοπό αυτό επιχειρήθηκε ενδεικτικός υπολογισμός της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται κατά την άντληση των νανοράβδων ZnO με παλμικό λέιζερ όπως περιγράφηκε στην ενότητα 3.1.2.

Οι υπολογισμοί βασίζονται στην αριθμητική επίλυση της χρονικής, μονοδιάστατης εξίσωσης θερμικής αγωγιμότητας (εξίσωση 2.1) που πραγματοποιούνται με χρήση του λογισμικού COMSOL Multiphysics.



Εικόνα 3.1.10: Μέγιστη θερμοκρασία ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση νανοράβδων ZnO με δέσμη παλμικού λέιζερ (Gaussian χρονικό προφίλ, $\lambda = 355$ nm, $\tau = 8$ ns), όπως προκύπτει από την επίλυση της χρονικής μονοδιάστατης εξίσωσης θερμικής αγωγιμότητας.

Η γεωμετρία της ακτινοβολούμενης επιφάνειας (αποτελούμενη από νανοράβδους ZnO διαμέτρου 80 nm, ύψους 1 μm , σε απόσταση 220 nm μεταξύ τους επί υποστρώματος ZnO πάχους 1 μm) έχει οριστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να προσομοιάζει τη μορφολογία των επιστρώσεων όπως αυτές καταγράφηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (εικόνα 3.1.1:). Από την επίλυση, προκύπτει η θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά τον άξονα των νανοράβδων ZnO, ως συνάρτηση του χρόνου και της απόστασης από την ελεύθερη επιφάνεια των νανοράβδων ZnO. Στον υπολογισμό λαμβάνεται η τιμή της σταθεράς σύζευξης ηλεκτρονίων-φωτονίων ως $g = 0$, η ανακλαστικότητα της επιφάνειας ως $R=0.1$ [7] και η τιμή του συντελεστή απορρόφησης ως $\alpha = 2.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, στο μήκος κύματος ακτινοβολήσης ($\lambda = 355$ nm) [4]. Η τιμή του α υποδηλώνει ότι η οπτική ενέργεια συσσωρεύεται σε μια λεπτότατη στοιβάδα της επιφάνειας πάχους της τάξεως των 100 nm (ζώνη οπτικής απορρόφησης).

Στο διάγραμμα 3.1.10 παρουσιάζεται η υπολογιζόμενη τιμή της μέγιστης θερμοκρασίας T_{max} , που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των νανοράβδων κατά την ακτινοβολήση με παλμικό λέιζερ ($\lambda = 355$ nm, $\tau = 8$ ns με χρονικό προφίλ περιγραφόμενο από συνάρτηση Gauss με

εύρος FWHM- τ) ως εξάρτηση της πυκνότητας ενέργειας. Είναι φανερό ότι η σχέση των μεγεθών είναι γραμμική [8].

Από τους ίδιους υπολογισμούς προκύπτει επίσης ότι η θερμοκρασία του υλικού αποκτά τη μέγιστη τιμή της, T_{max} , περίπου 20 ns μετά το χρονικό μέγιστο του παλμού, δηλαδή ουσιαστικά με την ολοκλήρωση της ακτινοβολήσης. Η μέγιστη θερμοκρασία εμφανίζεται εντός της ζώνης οπτικής απορρόφησης και μειώνεται δραστικά καθώς η θερμότητα απάγεται ταχύτατα προς το υπόλοιπο υλικό. Η θερμοκρασία του συστήματος επανέρχεται στην αρχική τιμή μετά από χρονικό διάστημα περίπου 100 μ s, για τιμές πυκνότητας ενέργειας ακτινοβολήσης ως 10 mJ/cm². Συνεπώς, σύμφωνα με τους υπολογισμούς υπάρχει αμελητέα συσσώρευση θερμότητας στην επιφάνεια των νανοράβδων ZnO κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων οι οποίες χρησιμοποιούν 100 παλμούς λέιζερ με συχνότητα 5 Hz (περίοδο : 0.2 s).

Σημειώνεται ότι σε δείγματα ZnO/PDMS (Κεφ. 5) κατά την ακτινοβολήση στα 355 nm με παλμούς διάρκειας 8 ns σε τιμές πυκνότητας ενέργειας χαμηλότερες από 15 mJ/cm², δεν παρατηρείται μεταβολή στη μορφολογία του υλικού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Σε μια σειρά μετρήσεων με διαφορετικό αριθμό παλμών (1, 100 και 20000), για διαφορετικά επίπεδα τιμών πυκνότητας ενέργειας (0.7, 3, 7, 15 και 40 mJ/cm²), παρατηρήθηκε μεταβολή στη μορφολογία μόνο μετά από παρατεταμένη ακτινοβολήση με 20000 παλμούς, σε πυκνότητα ενέργειας 40 mJ/cm².

3.2 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η μελέτη της εκπομπής φωταύγειας παρουσία ατμών αιθανόλης, σε θερμοκρασία δωματίου, για τις νανοράβδους ZnO που αναπτύχθηκαν στα υποστρώματα γυαλιού και χαλαζία, για διαφορετικούς χρόνους χημικής ανάπτυξης.

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στον θάλαμο που αναφέρεται στα πειράματα τις ενότητας 3.1.2. και τα δείγματα τοποθετούνται σε απόσταση 10 mm από το παράθυρο παρατήρησης. Η αιθανόλη εισάγεται στο θάλαμο σε υγρή μορφή (500 μ L) μέσω ογκομετρικού σιφωνίου, παρουσία αέρα υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η τάση ατμών της αιθανόλης είναι περίπου 50 Torr, όπως υπολογίζεται από την εξίσωση Antoine [9]. Η απομάκρυνση των ατμών αιθανόλης πραγματοποιείται με βαθμιαία εξάτμιση, που επιταχύνεται μέσω ατμοσφαιρικού αέρα ο οποίος διοχετεύεται στο θάλαμο με ροή 50 L/min.

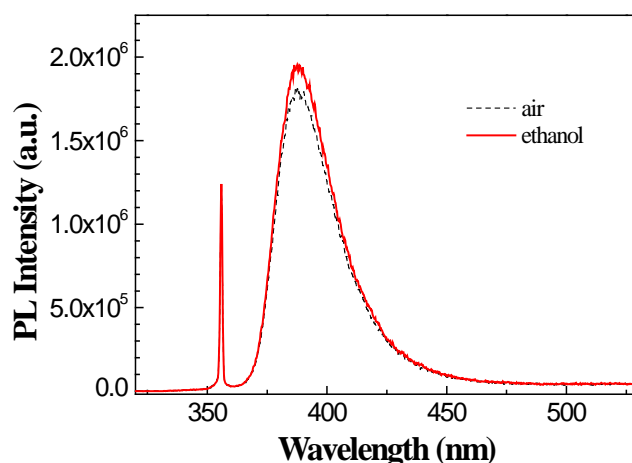
Στα πειράματα της ενότητας αυτής χρησιμοποιήθηκε το λέιζερ, η γεωμετρία διέγερσης και συλλογής του φθορισμού που περιγράφεται στην ενότητα 3.1.2. Η πυκνότητα ενέργειας στο δείγμα εξέτασης είναι 4.5 mJ/cm². Τα φάσματα είναι συλλογή δεδομένων που προκύπτουν από 100 παλμούς, με το λέιζερ να λειτουργεί σε ρυθμό επανάληψης 8 Hz.

Για την ποσοτικοποίηση των μεταβολών της φωταύγειας, τα φάσματα λαμβάνονται σε σταθερές χρονικές περιόδους των 40 sec, από τα οποία υπολογίζεται το ολοκλήρωμα της

έντασης εκπομπής $I = \int I(\lambda) d\lambda$, για την περιοχή 370-500 nm. Η εκατοστιαία μεταβολή του I , ορίζεται ως η ευαισθησία του υλικού στην ανίχνευση αιθανόλης:

$$S = \% \Delta I = \frac{\Delta I}{I_{air}} = \frac{|I_{eth} - I_{air}|}{I_{air}} \times 100\% \quad 3.3$$

Λόγω των διακυμάνσεων της ενέργειας της δέσμης άντλησης, οι τιμές του ολοκληρώματος εκπομπής I υπολογίζονται μετά από κανονικοποίηση των φασμάτων, ως προς την ένταση της σκεδαζόμενης από το δείγμα ακτινοβολία λέιζερ, η οποία καταγράφεται (εικόνα 3.2.1). Σημειώνεται ότι στη μελέτη αυτή και τους αντίστοιχους υπολογισμούς, τα φάσματα φωταύγειας δεν έχουν διορθωθεί, ως προς την διαπερατότητα του οπτικού φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε κατά τη λήψη των φασμάτων. Δεδομένου ότι η πραγματοποιούμενη μέτρηση στοχεύει στη συλλογή δεδομένων που αφορούν στις μεταβολές φωταύγειας, είναι επιτρεπτή η χρήση μη διορθωμένων φασμάτων.

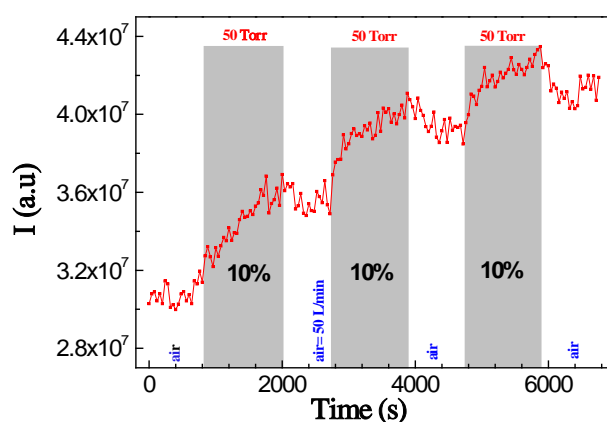


Εικόνα 3.2.1: Φάσμα φωταύγειας σε θερμοκρασία δωματίου για επίστρωση νανοράβδων ZnO (σε υπόστρωμα γυαλιού για τρεις ώρες στο διάλυμα χημικής ανάπτυξη) στον αέρα (διακεκομμένη γραμμή) και σε ατμόσφαιρα 50 Torr αιθανόλης (συνεχής γραμμή).

Στο διάγραμμα της εικόνας 3.2.1 δίνεται φάσμα φωταύγειας που καταγράφεται κατά την άντληση νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα γυαλιού, στον αέρα (διακεκομμένη γραμμή) και σε περιβάλλον αιθανόλης (συνεχής γραμμή). Είναι φανερό ότι η εισαγωγή της αιθανόλης στο θάλαμο ακολουθείται από μια αισθητή αύξηση στην ένταση εκπομπής, χωρίς ταυτόχρονα να παρατηρείται κάποια μεταβολή στη μορφή της καμπύλης ή στη θέση του μεγίστου της. Η παρατήρηση είναι σε συμφωνία με την αναφορά 9, όπου επίσης παρατηρήθηκε αύξηση στην εκπομπή φωταύγειας νανοσυρμάτων ZnO παρουσία αιθανόλης.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της ικανότητας των νανοράβδων ZnO να ακολουθήσουν τις αλλαγές στο περιβάλλον τους, μελετήθηκε στη συνέχεια η δυναμική της εκπεμπόμενης φωταύγειας, για μια σειρά από διαδοχικούς κύκλους έκθεσης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και αιθανόλης.

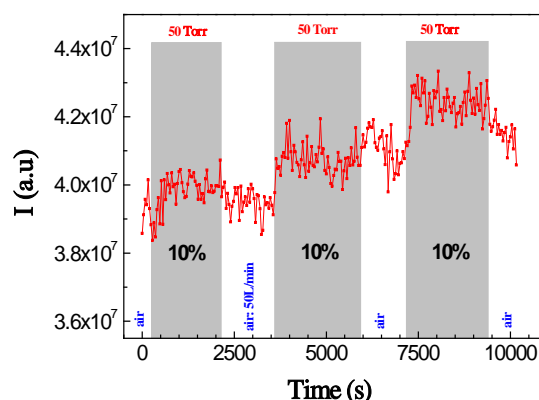
Στην εικόνα 3.2.2 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη στην ένταση φωταύγειας I , των οπτικά αντλούμενων νανοράβδων ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα γυαλιού (3 ώρες εμφάνισης), κατά την έκθεση σε ατμόσφαιρα 50 Torr αιθανόλης. Από το διάγραμμα της εικόνας αυτής γίνεται φανερό ότι η αύξηση της έντασης φωταύγειας I είναι ευδιάκριτη και επαναλήψιμη για κάθε έκθεση του δείγματος σε περιβάλλον αιθανόλης. Αντιστρόφως, η εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα έχει ως συνέπεια τη μείωση της έντασης, η οποία όμως στο χρονικό διάστημα έκθεσης στον αέρα (12 min) δεν επιστρέφει απόλυτα στην αρχική της τιμή. Αυτό, όπως θα συζητηθεί στην ενότητα 3.2.1 αποτελεί ένδειξη ότι, η εκρόφιση των μορίων της αιθανόλης που έχουν διαχυθεί στην επιφάνεια των νανοράβδων ZnO εξελίσσεται με αργό ρυθμό.



Εικόνα 3.2.2: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, κατά τη διαδοχική έκθεση σε 50 Torr αιθανόλης, επίστρωσης νανοράβδων ZnO που έχει αναπτυχθεί σε υπόστρωμα γυαλιού, για 3 ώρες στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης. Οι περιοχές με την γκρι γραμμοσκίαση και οι ενδιάμεσες λευκές περιοχές, αντιστοιχούν στα χρονικά διαστήματα έκθεσης στην αιθανόλη και τον ατμοσφαιρικό αέρα αντίστοιχα. Το εγγεγραμμένο ποσοστό στις περιοχές έκθεσης, υποδηλώνει την ευαισθησία ανίχνευσης.

Ομοίως στους επόμενους κύκλους, η έκθεση στο εναλλασσόμενο περιβάλλον, οδηγεί σε αντίστοιχους κύκλους αύξησης-μείωσης της έντασης εκπομπής, σηματοδοτώντας στην έναρξη και λήξη κάθε έκθεσης σε αιθανόλη. Η μεταβολή στην ένταση εκπομπής (ευαισθησία) παρουσία αιθανόλης, υπολογίζεται σε ποσοστό περίπου 10%, σε σχέση με την τιμή της στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Στο διάγραμμα 3.2.3 παρουσιάζεται η μεταβολή στη φωταύγεια νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα χαλαζία, για αντίστοιχους κύκλους έκθεσης σε περιβάλλον 50 Torr αιθανόλης και αέρα. Η αύξηση της έντασης εκπομπής, σε όλη τη διάρκεια της έκθεσης στην ατμόσφαιρα αιθανόλης είναι 10% περίπου, και ακολουθείται από την αναμενόμενη μείωση, κατά την εισαγωγή του αέρα, όπως περιγράφηκε στα αντίστοιχα πειράματα έκθεσης νανοράβδων ZnO σε γυαλί, παρουσία αιθανόλης.



Εικόνα 3.2.3: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, κατά τη διαδοχική έκθεση σε 50 Torr αιθανόλης επιστρώσεως νανοράβδων ZnO που έχει αναπτυχθεί σε υπόστρωμα χαλαζία, για 3 ώρες στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης. Οι περιοχές με την γκρι γραμμοσκίαση και οι ενδιάμεσες λευκές περιοχές, αντιστοιχούν στα χρονικά διαστήματα έκθεσης στην αιθανόλη και τον ατμοσφαιρικό αέρα αντίστοιχα. Το εγγεγραμμένο ποσοστό στις περιοχές έκθεσης, υποδηλώνει την ευαισθησία ανίχνευσης.

3.2.1 Μηχανισμός αίσθησης αιθανόλης μέσω μεταβολής φωταύγειας.

Ο ακριβής μηχανισμός, ο οποίος ερμηνεύει τις μεταβολές των ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων των ημιαγωγικών υλικών παρουσία αερίων χημικών ουσιών, δεν είναι απόλυτα γνωστός, παρά τη μεγάλη προσπάθεια ερευνητών προς αυτή την κατεύθυνση.

Στο πλαίσιο μελετών για την κατανόηση των φαινομένων και των φυσικοχημικών διεργασιών σε πειράματα ανίχνευσης αερίων, έχουν εφαρμοστεί τεχνικές όπως Temperature Programmable Desorption (TPD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) και X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS), με στόχο την ταυτοποίηση των προϊόντων αντίδρασης ή αντιδράσεων μεταξύ του υλικού αίσθησης και του υπό ανίχνευση αερίου [10]. Τα αποτελέσματα από αυτές τις εργασίες είναι σε χαμηλό βαθμό αξιοποιήσιμα, καθώς τα υλικά και οι συνθήκες μελέτης (υψηλή θερμοκρασία, χαμηλή πίεση), δεν αντιπροσωπεύουν ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας των αισθητήρων.

Ιδανικά, για την πλήρη κατανόηση των μηχανισμών οι οποίοι περιγράφουν τις διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα κατά την ανίχνευση αερίων, εκτός από τη δυναμική του αισθητήρα, απαιτείται συστηματική και ταυτόχρονη παρακολούθηση: α) των προϊόντων της αντίδρασης του υλικού αίσθησης με το υπό ανίχνευση αέριο β) των προσροφόμενων σωματιδίων καθώς και γ) των αλλαγών στην επιφάνεια και το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού αίσθησης.

Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία, η επίδραση της παρουσίας αερίων στις ιδιότητες των ημιαγωγών περιγράφεται με συνδυασμό δύο μοντέλων και συγκεκριμένα, το μοντέλο “προσρόφησης ιόντων” (ionosorption model) και το μοντέλο “κενών θέσεων οξυγόνου” (oxygen vacancy model) [10]. Σύμφωνα με το μοντέλο “προσρόφησης ιόντων”, οι ιδιότητες αίσθησης συνδέονται με την προσρόφηση μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια των

ημιαγωγών, προς σχηματισμό ιόντων οξυγόνου και την οξειδονοαγωγική αντίδραση αυτών με το υπό ανίχνευση αέριο (ενότητα 1.3). Στο πλαίσιο του μοντέλου των “κενών θέσεων οξυγόνου”, οι ιδιότητες αίσθησης είναι αποτέλεσμα της αλλαγής στη στοιχειομετρία του οξυγόνου στον ημιαγωγό και ειδικότερα της μεταβολής του πλήθους και της κατάστασης ιοντισμού των κενών θέσεων οξυγόνου, στο πλέγμα της επιφάνειας του κρυστάλλου.

Πρόσφατα, στην προσπάθεια για την πληρέστερη κατανόηση και έλεγχο των παραμέτρων που συνδέονται με τις ιδιότητες αίσθησης, έχουν ενταχθεί *ab initio* κβαντοχημικές μελέτες που αποσκοπούν στη προσομοίωση της προσρόφησης των αερίων στην επιφάνεια ημιαγωγικών υλικών και την ποσοτικοποίηση παραμέτρων, όπως ενέργειες σύνδεσης, μήκη δεσμών, κ.α.

Αναφορικά με τις μεταβολές των οπτικών ιδιοτήτων ημιαγωγικών υλικών παρουσία αερίων, το 2005 παρατηρείται για πρώτη φορά ότι, η φωταύγεια οπτικά αντλούμενων νανοδομών SnO₂ [11] και ZnO [12], είναι ευαίσθητη στην παρουσία αερίων και ειδικότερα ότι η ένταση της μειώνεται παρουσία διοξειδίου του αζώτου (NO₂), ενώ αυξάνεται κατά την έκθεση σε ατμούς αιθανόλης (C₂H₅OH).

Επειδή η φωταύγεια είναι το αποτέλεσμα της επανασύνδεσης διεγερμένων φορέων των ημιαγωγών, οι μεταβολές της συνδέθηκαν, είτε:

α) με την αλλαγή του πλήθους των φορέων που επανασυνδέονται εκπέμποντας ακτινοβολία, είτε

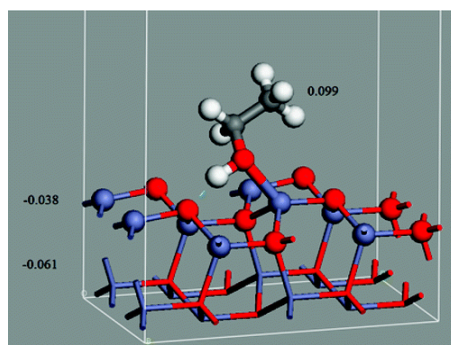
β) με την εισαγωγή μη-ακτινοβολητικών διεργασιών αποδιέγερσης, οι οποίες όμως θα επηρέαζαν το χρόνο ζωής της εκπομπής.

Όσον αφορά στην πρώτη υπόθεση, οι μεταβολές στην ένταση της φωταύγειας που παρατηρούνται κατά την έκθεση ημιαγωγικών οξειδίων σε περιβάλλον αερίων, έχουν αποδοθεί σε μια σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μεταξύ των υλικών και των μορίων των αερίων (ionosorption model). Έτσι, τα μόρια ενός οξειδωτικού αερίου, όπως το NO₂, προσροφούμενα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων, μειώνοντας τον αριθμό των φορέων που συμμετέχουν σε ακτινοβολητική επανασύνδεση, κάτι που εκφράζεται με μείωση της καταγραφόμενης έντασης φθορισμού (PL quenching) [12]. Αντίστοιχα, όταν οι ημιαγωγοί έρχονται σε επαφή με μόρια αναγωγικών αερίων, όπως η αιθανόλη, τα οποία λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων, αυξάνεται ο αριθμός των φορέων που επανασυνδέονται ακτινοβολητικά, με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης φωταύγειας (PL enhancement).

Στο πλαίσιο της δεύτερης υπόθεσης, έχει μελετηθεί πειραματικά η δυναμική του εκπεμπόμενου φθορισμού, κατά την έκθεση νανοσυρμάτων ZnO και SnO₂ σε περιβάλλον NO₂, χρησιμοποιώντας χρονικώς αναλυόμενη φασματοσκοπία φθορισμού (Time Resolved Photoluminescence Spectroscopy) [12,14]. Παρατηρήθηκε η δυναμική της αποδιέγερσης, με χρήση ανιχνευτή streak camera, σε χρονική κλίμακα 50 ps και μετρήθηκε ο χρόνος ζωής της εκπεμπόμενης φωταύγειας, παρουσία ατμών NO₂ σε τιμές συγκέντρωσης από 5-70 ppm [13].

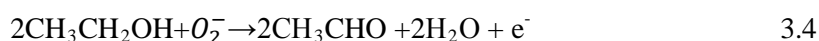
Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, δεν προέκυψε κάποια μεταβολή στο χρόνο ζωής της φωταύγειας, υποδεικνύοντας ότι κατά την προσρόφηση του NO₂ στα εν λόγω υλικά, δεν μεταβάλλεται ο τύπος των ενεργειακών καταστάσεων του συστήματος, αλλά το πλήθος των φορέων που συμμετέχουν σε αυτές.

Σε όμοιο αποτέλεσμα, δηλαδή τη μεταφορά φορτίου από την επιφάνεια του ZnO στο προσροφούμενο NO₂, καταλήγει επίσης η θεωρητική μελέτη της απορρόφησης μορίων NO₂ στην επιφάνεια του ZnO, μέσω της μεθόδου DFT (Density Functional Theory) [15].



Εικόνα 3.2.4: Βελτιστοποιημένη διάταξη κατά την απορρόφηση των μορίων αιθανόλης στην επιφάνεια του ZnO (οι μπλε και κόκκινες σφαίρες παριστάνουν τα άτομα ψευδαργύρου και οξυγόνου στο κρύσταλλο του ZnO αντίστοιχα). Η γαλάζια διακεκομμένη γραμμή παριστάνει το δεσμό υδρογόνου, μήκους 1.464 Å, ανάμεσα στα άτομα υδρογόνου (αιθανόλης) και οξυγόνου (ZnO) [17].

Στα πειράματα που περιγράφονται στην ενότητα 3.2 κατά την εισαγωγή της αιθανόλης στο θάλαμο μετρήσεων, παρατηρείται αύξηση της έντασης εκπομπής φωταύγειας, αλλά το σχήμα και η θέση του μεγίστου του φάσματος διατηρούνται αναλλοίωτα. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι, η παρουσία της αιθανόλης δεν επηρεάζει τον τύπο αλλά, τον πληθυσμό των φορέων που συμμετέχουν στην ακτινοβολητική διαδικασία επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής στο ZnO, όπως και στην περίπτωση του οξειδωτικού αερίου NO₂. Οι επιπλέον φορείς, ενδεχομένως να προέρχονται από την αντίδραση μεταξύ του οξυγόνου O₂⁻, το οποίο αναπτύσσεται στην επιφάνεια των νανοδομών ZnO σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου (ενότητα 1.3) και των μορίων της αιθανόλης [16]:

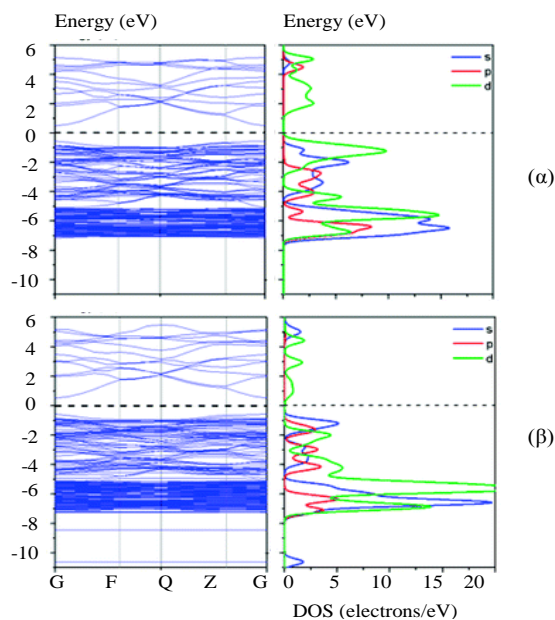


Η επίδραση της παρουσίας οξυγόνου (O₂) στη φωταύγεια του ημιαγωγού εξετάστηκε πειραματικά και η μελέτη αυτή παρουσιάζεται στην ενότητα 5.4.

Επιπλέον, η μεταφορά ηλεκτρονίων από την αιθανόλη προς το ZnO, ενισχύεται από τα αποτελέσματα πρόσφατων ab initio μελετών της απορρόφησης μορίων αιθανόλης, κατά την επαφή με το ZnO, από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες [17,18].

Στην εικόνα 3.2.4, παρουσιάζεται η προσομοίωση της απορρόφησης του μορίου της αιθανόλης στην επιφάνεια του ZnO, όπως προτάθηκε από τον Q. Yuan κ.ά. [17], με υπολογισμούς με τη μέθοδο DFT, το 2009. Κατά την προσέγγιση της αιθανόλης προς τον

κρύσταλλο του ZnO, προκαλείται στρέψη του δεσμού C-C και προσρόφηση των μορίων αιθανόλης στην επιφάνεια του ZnO, μέσω του δεσμού που δημιουργείται μεταξύ των ατόμων οξυγόνου της αιθανόλης και των επιφανειακών ατόμων ψευδαργύρου Zn.



Εικόνα 3.2.5: Ηλεκτρονική δομή και πυκνότητα καταστάσεων (α) νανοσύρματος ZnO και (β) νανοσύρματος ZnO με προσροφόμενα μόρια αιθανόλης [17].

Η προσρόφηση αυτή επιφέρει την αναδόμηση της επιφάνειας του ZnO (surface reconstruction) και μεταφορά φορτίου από τα μόρια της αιθανόλης στην επιφάνεια του ZnO, όπως φαίνεται και από την αύξηση της πυκνότητας καταστάσεων στη ζώνη σθένους του ZnO, που παρουσιάζεται στην εικόνα 3.2.5 [17]. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγει ακόμη πιο πρόσφατη εργασία [18], στην οποία μελετάται επιπλέον η προσρόφηση αιθανόλης σε διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης, από στοιχειομετρικά νανοσύρματα ZnO και από νανοσύρματα ZnO με ελλiptή άτομα οξυγόνου.

3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Νανοράβδοι ZnO (NRs) αναπτύχθηκαν υπό μορφή συνεχών επιστρώσεων σε επίπεδες επιφάνειες. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε απαιτεί ένα πρόδρομο στρώμα ψευδαργύρου (Zn), το οποίο εναποτίθεται μέσω της τεχνικής εναπόθεσης με λέιζερ (PLD). Ακολουθεί χημική ανάπτυξη του ZnO σε μορφή νανοράβδων, σε υδατικό διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ και αμμωνίας (NH_3) και θερμοκρασία 90°C .

Η πυκνότητα και οι διαστάσεις των νανοράβδων που προκύπτουν εξαρτώνται από το χρόνο παραμονής στο διάλυμα ανάπτυξης και έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 40 σε 80 nm και ύψος από περίπου 200 nm σε 1 μm περίπου. Οι νανοράβδοι ZnO παρουσιάζουν

ανάπτυξη κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [001]. Οι οπτικές ιδιότητες των νανοράβδων ZnO εξετάστηκαν μέσω φασματοσκοπίας φωταύγειας. Παρατηρήθηκε εκπομπή στο υπεριώδες, σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία χαρακτηρίστηκε συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης καθώς και του υποστρώματος ανάπτυξης των νανοράβδων. Το μέγιστο της εκπομπής, εξαρτώμενο από την πυκνότητα ενέργεια διέγερσης, εμφανίζεται σε μήκος κύματος από 382 έως 390 nm περίπου.

Η παρατηρούμενη φωταύγεια μελετήθηκε περαιτέρω, ως παράμετρος ανίχνευσης αερίων, σε θερμοκρασία δωματίου. Για τις νανοράβδους που έχουν αναπτυχθεί στα δύο τύπου υποστρώματα, παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης εκπομπής σε ποσοστό 10% κατά τους διαδοχικούς κύκλους έκθεσης σε περιβάλλον 50 Torr αιθανόλης, σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Τα πειράματα που περιγράφηκαν σε αυτή την ενότητα αποτέλεσαν το έναυσμα για την μελέτη πρωτότυπων και πιο αποδοτικών συστημάτων νανοδομών ZnO, η οποία παρουσιάζεται στα κεφάλαια 4 και 5 που ακολουθούν.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

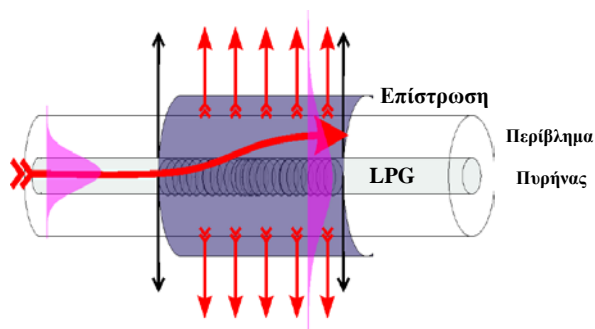
1. A.B. Djurišić, Y.H. Leung, "Optical properties of ZnO nanostructures," *Small* 2 (2006) 944-961.
2. A. Stassinopoulos, "Light amplification and lasing in nanostructured hybrid materials," PhD thesis, University of Crete, Physics Department, 2009.
3. S.Y. Kim, Y.S. Yeon, S.M. Park, J.H. Kim, J.K. Song, "Exciton states of quantum confined nanorods," *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 100-103.
4. S.A. Studenikin, M. Cocivera, "Time-resolved luminescence and photoconductivity of polycrystalline ZnO films," *J. Appl. Phys* 91 (2002) 5060-5065.
5. M.A.M. Versteegh, T. Kuis, H.T.C. Stoof, J.I. Dijkhuis, "Ultrafast screening and carrier dynamics in ZnO: Theory and experiment," *Phys. Rev. B* 84 (2011) 035207.
6. W.S. Shi, B. Cheng, L. Zhang, E.T. Samulski, "Influence of excitation density on photoluminescence of zinc oxide with different morphologies and dimensions," *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 083502.
7. H.W. Choi, K-S. Lee, T.L. Alford, "Optimization of antireflective zinc oxide nanorod arrays on seedless substrate for bulk-heterojunction organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 153301.
8. J.C. Conde, F. Lusquinos, P. Gonzalez, B. Leon, M. Perez-Amor, "Temperature distribution in a material heated by laser radiation: modelling and application," *Vacuum* 64 (2002) 359-366

9. W. Yanyan, Z. Zhou, Z. Yang, X. Chen, D. Xu and Y. Zhang “Gas sensors based on deposited single-walled carbon nanotube networks for DMMP detection,” *Nanotechnology* 20 (2009) 345502.
10. M.A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov, “Metal oxide nanomaterials for chemical sensors,” Springer, New York, 2013.
11. G. Faglia, C. Baratto, G. Sberveglieri, M. Zha, A. Zappettini, “Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts,” *App. Phys. Lett.* 86 (2005) 011923.
12. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni and G. Sberveglieri, “Single crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7255-7259.
13. D. Valerini, A. Creti, A.P. Caricato, M. Lomascolo, R. Rella, M. Martino, “Optical gas sensing through nanostructured ZnO films with different morphologies,” *Sens. Actuat. B* 145 (2010) 167-173.
14. S. Lettieri, A. Setaro, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri and P. Maddalena, “On the mechanism of photoluminescence quenching in tin dioxide nanowires by NO₂ adsorption,” *New Journal of Physics* 10 (2008) 043013.
15. M.J.S. Spencer, I. Yarovsky, “ZnO Nanostructures for Gas Sensing: Interaction of NO₂, NO, O, and N with the ZnO (1010) Surface,” *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10881-10893.
16. J. Xu, J. Han, Y. Zhang, Y. Sun, B. Xie, “Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors,” *Sens. Actuat. B* 132 (2008) 334-339.
17. Q. Yuan, Y.-Pu Zhao, L. Li, T. Wang, “Ab Initio Study of ZnO-Based Gas-Sensing Mechanisms: Surface Reconstruction and Charge Transfer,” *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6107-6113.
18. M.J.S. Spencer, K.W.J. Wong, I. Yarovsky, “Surface defects on ZnO nanowires: implications for design of sensors,” *J. Phys.: Condens. Matter.* 24 (2012) 305001.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Ανάπτυξη επιστρώσεων νανοράβδων ZnO σε οπτικές ίνες για την ανίχνευση αιθανόλης

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση οπτικών ινών στην τεχνολογία αισθητήρων αερίων και πτητικών χημικών ενώσεων έχει ελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των εν λόγω αισθητήρων, όπως μικρές διαστάσεις, υψηλή ευαισθησία και εξ' αποστάσεως χειρισμός, καθιστούν τους αισθητήρες οπτικών ινών εξαιρετικά ελκυστικές διατάξεις, για την αξιοποίηση τους σε υψηλού επιπέδου αναλυτικές και διαγνωστικές εφαρμογές.



Εικόνα 4.1: Σχεδιάγραμμα οπτικής ίνας με φράγμα περίθλασης (LPG) στον πυρήνα.

Από τα πιο αποδοτικά συστήματα αισθητήρων οπτικών ινών, είναι εκείνα που συνίστανται από φράγμα περίθλασης (Long Period Grating-LPG) στον πυρήνα, και επίστρωση στο περίβλημα της οπτικής ίνας (εικόνα 4.1) από υλικό με ιδιότητες που μεταβάλλονται παρουσία εξωτερικού ερεθίσματος [1].

Κατά τη διάδοση του φωτός μέσα από τα φράγματα περίθλασης, λόγω της σύζευξης τρόπων διάδοσης (modes) του φωτός στον πυρήνα, στο περίβλημα της οπτικής ίνας, εμφανίζονται στο αντίστοιχο φάσμα διέλευσης μια σειρά από περιοχές εξασθένισης του διερχόμενου φωτός (notch), τα χαρακτηριστικά των οποίων - ένταση και μήκος κύματος - (εικόνα 4.2.1) είναι ευαίσθητα στις αλλαγές του δείκτη διάθλασης του υλικού επίστρωσης [2].

Για φράγμα περίθλασης με περιοδικότητα Λ ($> 100 \mu\text{m}$), τα μήκη κύματος για τα οποία συμβαίνει η σύζευξη του φωτός για τους διάφορους ρυθμούς, δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda^{(m)} = (n_{eff} - n_{cl,m})\Lambda \quad 4.1$$

όπου n_{eff} είναι ο δείκτης διάθλασης του οδηγούμενου ρυθμού της οπτικής ίνας, $n_{cl,m}$ είναι ο δείκτης διάθλασης των ρυθμών του περιβλήματος [3]. Το μήκος κύματος $\lambda^{(m)}$ εξαρτάται από τη σύσταση της οπτικής ίνας (n_{eff}) και επηρεάζεται από παράγοντες του περιβάλλοντος της, οι οποίοι μεταβάλλουν το δείκτη διάθλασης $n_{cl,m}$.

Αξιοποιώντας, την παρατηρούμενη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων των νανοράβδων ZnO σε επίπεδα υποστρώματα, κατά τις αλλαγές στο περιβάλλον έκθεσης (ενότητα 3.2), διερευνήθηκε για πρώτη φορά η δυνατότητα ανάπτυξης συστήματος LPG με επίστρωση νανοράβδων ZnO, το οποίο θα λειτουργεί ως αισθητήρας αιθανόλης, σε θερμοκρασία δωματίου. Σε αυτό το πλαίσιο, νανοράβδοι ZnO με διαφορετικές διαστάσεις αναπτύχθηκαν κατά μήκος της κυλινδρικής επιφάνειας οπτικών ινών, στην περιοχή που φέρουν φράγμα περίθλασης στον πυρήνα τους. Οι παράμετροι που αποτέλεσαν το μετρούμενο μέγεθος για την ποσοτικοποίηση των αλλαγών παρουσία αιθανόλης είναι:

- η ένταση και το μήκος κύματος του ελαχίστου του φάσματος διέλευσης της οπτικής ίνας καθώς και
- η φωταύγεια των νανοράβδων ZnO

Στόχος της ενότητας αυτής είναι η συσχέτιση των δύο μεθόδων ανίχνευσης (ενότητα 4.3, 4.4) και η ανάπτυξη αισθητήρα αιθανόλης, η λειτουργία του οποίου θα βασίζεται εξ ολοκλήρου σε οπτικές μετρήσεις (all optical).

4.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ZnO ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΙΝΑΣ

Τα φράγματα περίθλασης εγγράφηκαν σε οπτική ίνα από χαλαζία και οξειδίο του γερμανίου με προσμίξεις βορίου (PS1250/1500-Fibercore Ltd). Δέσμη από λέιζερ διηγεμένων διμερών (KrF excimer λέιζερ, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 30$ ns) διέρχεται από μάσκα φύλλου τιτανίου, με περίοδο $\Lambda = 407$ μ m και εστιάζεται στην οπτική ίνα, με πυκνότητα ενέργειας 300 mJ/cm². Χρησιμοποιώντας 1000 παλμούς σε ρυθμό επανάληψης 10 Hz, προκύπτουν φράγματα περίθλασης συνολικού μήκους 20 mm και σθένος 16 dB, ενώ η περιοχή εξασθένησης έχει εύρος από 1300 έως 1700 nm. Ως dB ορίζεται η μονάδα που εκφράζει το λόγο δύο τιμών έντασης P , P_0 και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$dB = 10 \log_{10} \frac{P}{P_0} \quad 4.2$$

Για την ανάπτυξη των νανοράβδων ZnO χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται στην ενότητα 3.1. Το προκαταρκτικό στρώμα ψευδαργύρου Zn εναποτέθηκε στην επιφάνεια της οπτικής ίνας, μέσω της τεχνικής PLD. Χρησιμοποιήθηκε λέιζερ διηγεμένων διμερών (KrF excimer λέιζερ, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 30$ ns) με πυκνότητα ενέργειας 1.3 J/cm² στο στόχο ψευδαργύρου Zn (99.99%), 2000 παλμοί με συχνότητα 10 Hz. Η απόσταση στόχου-οπτικής

ίνας ήταν ίση με 6 cm. Ακολούθως, αναπτύχθηκαν χημικά οι νανοδομές ZnO, χρησιμοποιώντας διάλυμα $Zn(NO_3)_2$ και NH_3 , όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.1, για χρονικό διάστημα 27 min έως 3 h.

Οι οπτικές ιδιότητες των παραγόμενων επιστρώσεων μελετήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, στο θάλαμο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των επίπεδων δειγμάτων (ενότητα 3.1.2.). Οι οπτικές ίνες, εισάγονται μέσω δύο κατακόρυφων μονωμένων οπών του θαλάμου και διατηρούνται τεντωμένες σε απόσταση 3 mm από το παράθυρο χαλαζία με τη βοήθεια μαγνητών. Η αιθανόλη εισάγεται στο θάλαμο σε υγρή μορφή (500 μ L) δημιουργώντας πίεση 50 Torr [4].

Για τη μελέτη της φωταύγειας των νανοράβδων ZnO, τα δείγματα αντλούνται με την τρίτη αρμονική Nd:YAG λέιζερ ($\lambda = 355$ nm, $\tau = 8$ ns) και διάμετρο επιφάνειας διέγερσης 2 mm. Τα φάσματα λαμβάνονται, με άθροιση 100 παλμών, ενώ το λέιζερ λειτουργεί σε ρυθμό επανάληψης 5 Hz. Στην είσοδο του φασματογράφου έχει τοποθετηθεί οπτικό φίλτρο αποκοπής ($\lambda_{50\%} = 385$ nm). Για την ποσοτικοποίηση των μετρήσεων ακολουθείται η μεθοδολογία που περιγράφεται στην παράγραφο 3.2, η καταγραφή των φασμάτων φωταύγειας πραγματοποιείται ανά 0.5 min και το ολοκλήρωμα της εκπομπής I ($I = \int I(\lambda) d\lambda$), υπολογίζεται στην περιοχή 370-500 nm, χωρίς τα φάσματα να έχουν διορθωθεί ως προς την διαπερατότητα του οπτικού φίλτρου.

Για την καταγραφή των φασμάτων διέλευσης των οπτικών ινών, φως από διοδική πηγή (SLD, QPHOTONICS, $\lambda = 1400$ -1600 nm) οδηγείται στην οπτική ίνα, η έξοδος της οποίας συνδέεται με αναλυτή οπτικού φάσματος (Optical Spectrum Analyzer, OSA ANDO AQ6317B).

Η ευαισθησία της έντασης και του μήκους κύματος του ελαχίστου του φάσματος διέλευσης της οπτικής ίνας στις μεταβολές του δείκτη διάθλασης του περιβάλλοντος υλικού (εξίσωση 4.1), χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση της ανάπτυξης νανοράβδων ZnO στην επιφάνεια της καθώς και για την ανίχνευση της αιθανόλης που προσροφάται σε αυτές. Τα αποτελέσματα αυτά αναλύονται στις ενότητες 4.2 και 4.3, αντίστοιχα.

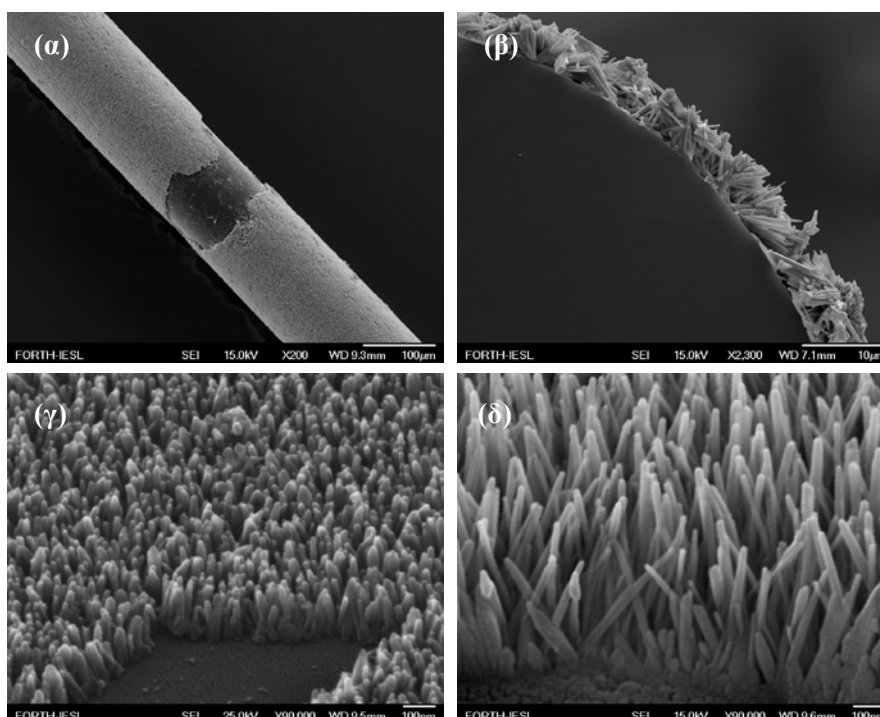
4.1.1 Χαρακτηρισμός νανοράβδων ZnO

Οι επιστρώσεις μετά τη χημική επεξεργασία στο διάλυμα ανάπτυξης, εξετάστηκαν ως προς τις μορφολογικές, δομικές και οπτικές ιδιότητες, με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, περιθλασιμετρία ακτίνων-X και φασματοσκοπία φωταύγειας, αντίστοιχα.

I. Μορφολογία

Η εξέταση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία, ανέδειξε την ύπαρξη νανοράβδων ZnO σε όλη την επιφάνεια της οπτικής ίνας. Η εικόνα 4.1.1.a επιβεβαιώνει την ομοιόμορφη και συνεχή ανάπτυξη των νανοράβδων, ενώ η τομή που παρουσιάζεται στην

εικόνα 4.1.1β, αποδεικνύει την απουσία ασύνδετων με την επιφάνεια νανοράβδων ή ανεπιθύμητων υπολειμμάτων.



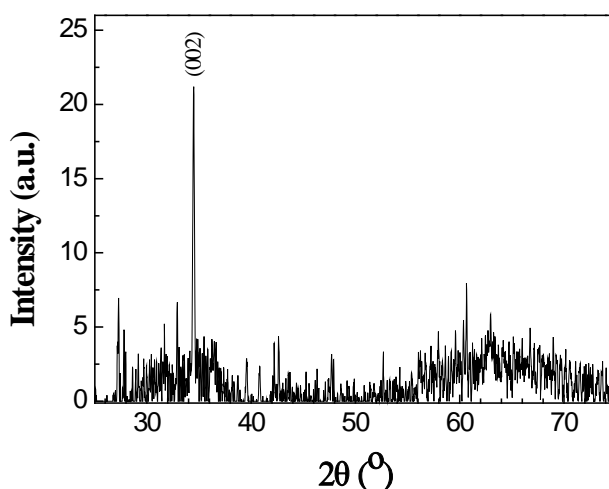
Εικόνα 4.1.1: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) επιστρώσεων νανοράβδων ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε οπτική ίνα για διάφορους χρόνους: (α) (β) 3 ώρες, γενική άποψη και τομή αντίστοιχα (γ) 27 λεπτά (δ) 58 λεπτά στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης.

Στην εικόνα 4.1.1γ δίνεται αντιπροσωπευτική εικόνα από νανοράβδους ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε χρονικό διάστημα 27 λεπτά. Είναι εμφανές ότι, η επιφάνεια της οπτικής ίνας έχει καλυφθεί με νανοράβδους μεγάλης πυκνότητας ($1000/\mu\text{m}^2$) που έχουν διάμετρο από 10-30 nm και μήκος 150 nm περίπου. Από την ίδια εικόνα προκύπτει ότι στο πρώιμο αυτό στάδιο της ανάπτυξης, οι νανοράβδοι εμφανίζουν υψηλή κατευθυντικότητα και συμπαγή οργάνωση, ακολουθώντας πιθανότητα τη δομή της πρόδρομης επίστρωσης Zn, πάνω στην οποία αναπτύχθηκαν. Σε μεγαλύτερους χρόνους ανάπτυξης, η διάμετρος και το μήκος των νανοράβδων αυξάνεται (πίνακας 4.1.1). Από τις τιμές του πίνακα 4.1.1 γίνεται αντιληπτό ότι, ο ρυθμός αύξησης της διαμέτρου είναι μικρότερος από το ρυθμό αύξησης του μήκους, υποδηλώνοντας χαμηλή πλευρική ανάπτυξη. Αυτό συνοδεύεται από λιγότερο κατευθυντική ανάπτυξη στους μεταγενέστερους χρόνους (εικόνα 4.1.1δ, β), η οποία μαζί με την αύξηση της διαμέτρου, έχουν ως συνέπεια τη μείωση της πυκνότητας των νανοράβδων που φαίνεται στην εικόνα 4.1.1δ.

Πίνακας 4.1.1: Χαρακτηριστικά νανοράβδων ZnO που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια οπτικής ίνας για διαφορετικούς χρόνους χημικής ανάπτυξης.

Χρόνος ανάπτυξης (min)	27	45	58	180
Διάμετρος (nm)	20	-	35	60
Μήκος (nm)	150	250	450	-
Πυκνότητα (μm^{-2})	1000	250	250	60

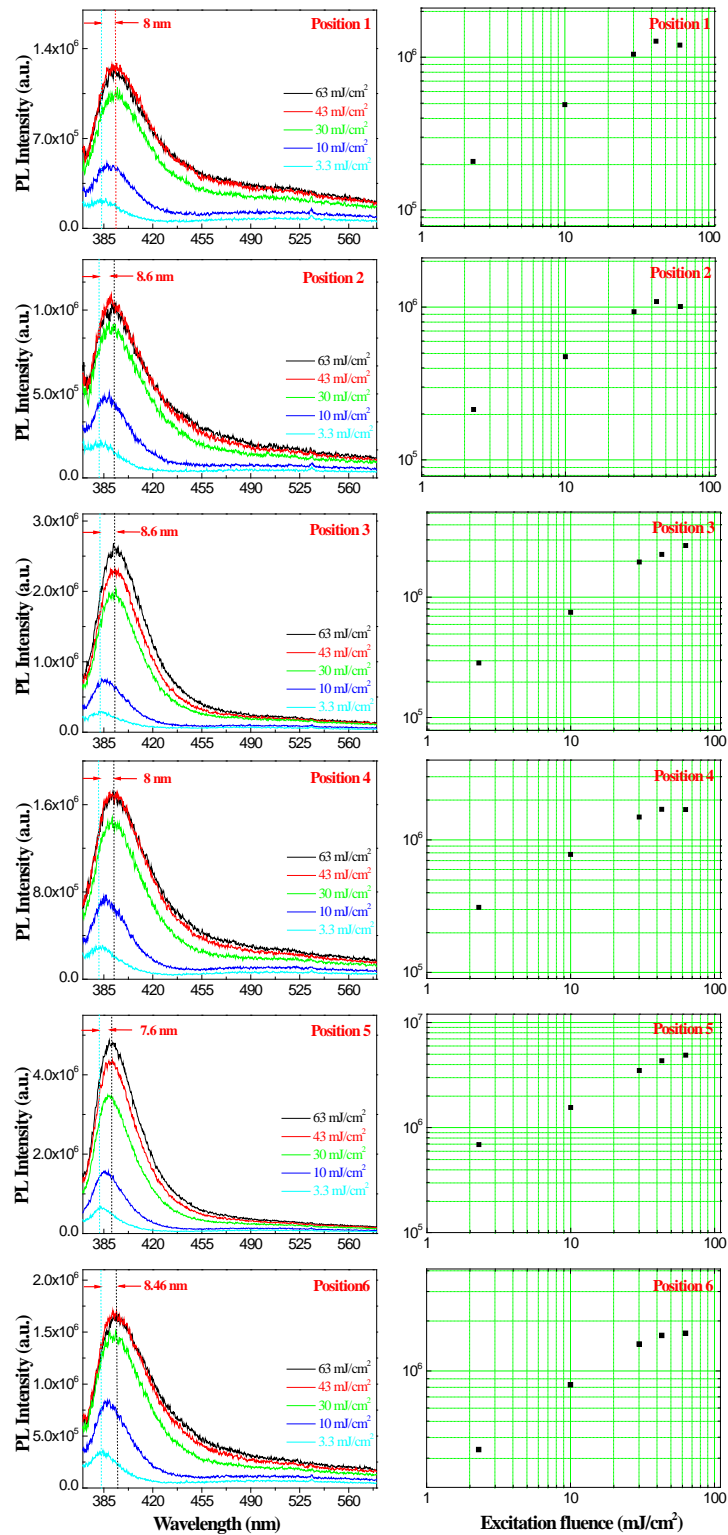
Στο πλαίσιο χαρακτηρισμού των επιστρώσεων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X. Από τις μετρήσεις αυτές εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι επιστρώσεις παρουσιάζουν ανάπτυξη κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [001]. Στο διάγραμμα 4.1.2 δίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X, για επίστρωση που έχει αναπτυχθεί για 45 λεπτά. Η (002) κορυφή στις 34° περίπου είναι χαρακτηριστική της εξαγωνικής δομής βουρτσίτη του ZnO. Η χαμηλή τιμή S/N στα διαγράμματα περίθλασης (εικόνα 4.1.2) είναι αποτέλεσμα της εξαιρετικά μικρής περιοχής συλλογής (διάμετρος οπτικής ίνας 125 μm).



Εικόνα 4.1.2: Διαγράμματα ακτίνων-X νανοράβδων ZnO που έχουν παραμείνει στο διάλυμα ανάπτυξης για 45 λεπτά.

II. Οπτικές ιδιότητες

Αρχικά, εξετάστηκε η ομοιομορφία των δειγμάτων (μήκους εναπόθεσης 20 mm), μελετώντας την εκπομπή φωταύγειας σε διαφορετικά σημεία κατά μήκος της οπτικής ίνας, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση 2.5 mm, σε δύο προσανατολισμούς γωνιακής διαφοράς 90° (γύρω από τον άξονα της οπτικής ίνας), χρησιμοποιώντας πυκνότητα ενέργειας διέγερσης που κυμαίνεται από 3.3 έως 63 mJ/cm^2 .

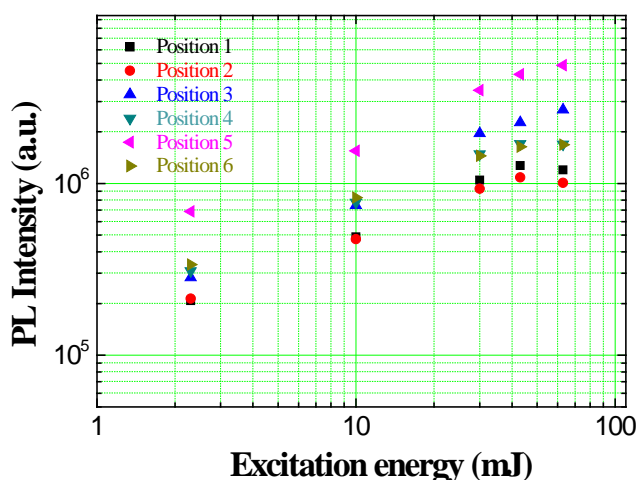


Εικόνα 4.1.3: Φάσματα (αριστερή στήλη) και ένταση (δεξιά στήλη) εκπεμπόμενης φωταύγειας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης κατά τη διέγερση δείγματος νανοράβδων ZnO σε οπτική ίνα (3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου, σε διάφορες περιοχές δείγματος συνολικού μήκους 20 mm.

Στο εύρος τιμών πυκνότητας ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε για την άντληση των δειγμάτων, η εκπεμπόμενη φωταύγεια είναι χαρακτηριστική για το ZnO (εικόνα 4.1.3), εμφανίζεται στο εγγύς υπεριώδες και αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του υλικού (μετάβαση από ζώνη αγωγιμότητας σε ζώνη σθένους, ενότητα 1.1.3).

Στα διαγράμματα της εικόνας 4.1.3, παρουσιάζονται φάσματα φωταύγειας, για διάφορες τιμές ενέργειας διέγερσης, για νανοράβδους ZnO που έχουν αναπτυχθεί σε οπτική ίνα για 3 ώρες στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης. Εξετάστηκαν έξι (6) διαφορετικές περιοχές κατά μήκος της οπτικής ίνας. Όπως και στην περίπτωση των επίπεδων δειγμάτων, παρατηρείται μετατόπιση, περίπου 8 nm προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (μικρότερες ενέργειες), του μεγίστου της φωταύγειας με την αύξηση της ενέργειας, φαινόμενο που οφείλεται στην αύξηση των διεγερμένων φορέων του δείγματος (band gap renormalization).

Στη δεξιά στήλη του ίδιου διαγράμματος (4.1.3), παρουσιάζεται η εξάρτηση της έντασης της εκπομπής φωταύγειας σε σχέση με την πυκνότητα ενέργειας, για τις διάφορες περιοχές του δείγματος, όπως προκύπτει από την ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο διάγραμμα της εικόνας 4.1.4.



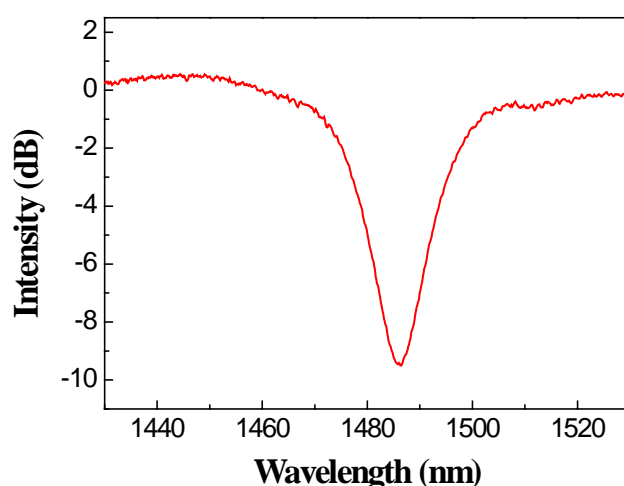
Εικόνα 4.1.4: Ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης κατά τη διέγερση δείγματος νανοράβδων ZnO σε οπτική ίνα (3 ώρες χρόνος χημικής ανάπτυξης) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 5 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου, σε διάφορες περιοχές δείγματος συνολικού μήκους 20 mm.

4.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ZnO ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΙΝΑΣ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ

Μέρος του φάσματος διέλευσης της οπτικής ίνας με το εγγεγραμμένο φράγμα περίθλασης, χωρίς επίστρωση, στον αέρα παρουσιάζεται στο διάγραμμα της εικόνας 4.2.1. Χαρακτηριστικά στοιχεία αποτελούν το μήκος κύματος και η τιμή της ελάχιστης διέλευσης (notch).

Οι προκαταρκτικές μετρήσεις των παραμέτρων αυτών σε οπτικές ίνες, που τοποθετούνται στο διάλυμα ανάπτυξης νανοράβδων ZnO, έδειξαν την αναμενόμενη μεταβολή στη θέση και στην ένταση του ελαχίστου διέλευσης, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές στον αέρα.

Η παρατήρηση αυτή αποτέλεσε τη βάση για την παρακολούθηση, σε πραγματικό χρόνο, της διαδικασίας ανάπτυξης των νανοράβδων ZnO στην επιφάνεια της οπτικής ίνας. Για το λόγο αυτό λαμβάνεται, ανά 5 λεπτά, το φάσμα διαπερατότητας για οπτικές ίνες με ή χωρίς το πρόδρομο στρώμα Zn, σε αντίστοιχες θερμικές και χημικές συνθήκες και παρακολουθείται το μήκος κύματος και η τιμή του ελαχίστου του φάσματος διαπερατότητας. Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από τις οπτικές ίνες χωρίς Zn, σχετίζονται με τις αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα ανάπτυξης (σύσταση και θερμοκρασία), ενώ οι παρατηρήσεις που προέρχονται από τις οπτικές ίνες με επίστρωση Zn, ανακλούν τις μεταβολές στην επιφάνεια της οπτικής ίνας, λόγω της ανάπτυξης των νανοράβδων ZnO. Ταυτόχρονα, καταγράφεται η θερμοκρασία του διαλύματος ανάπτυξης, με τη χρήση θερμοζεύγους, ώστε να προσδιοριστεί η συνεισφορά της θερμοκρασίας του διαλύματος στις παρατηρούμενες φασματικές αλλαγές.

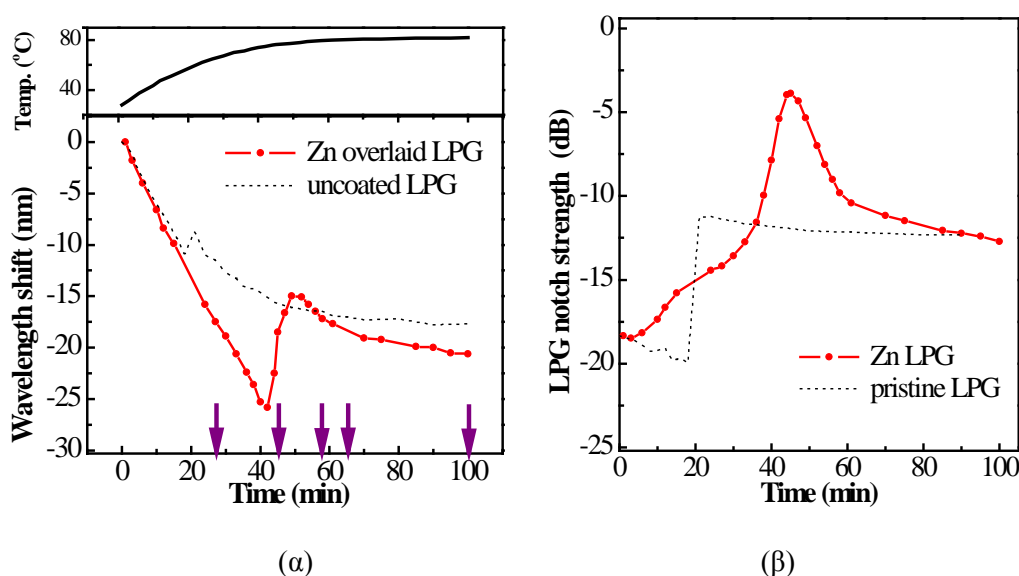


Εικόνα 4.2.1: Φάσμα διαπερατότητας οπτικής ίνας με φράγμα περίθλασης στον αέρα, χωρίς εξωτερική επίστρωση.

Από τα καταγεγραμμένα φάσματα, προκύπτουν οι αλλαγές στο μήκος κύματος και την τιμή της ελάχιστης διαπερατότητας σε σχέση με το χρόνο ανάπτυξης στο χημικό διάλυμα, που παρατίθενται στο διάγραμμα 4.2.2α και 4.2.2β, αντίστοιχα.

Από το διάγραμμα 4.2.2α προκύπτει ότι τα πρώτα 20 min η μετατόπιση του μήκους κύματος για οπτικές ίνες με επίστρωση Zn (συνεχής γραμμή με σημεία) έχει την ίδια κλίση με τις τιμές που αντιστοιχούν σε οπτικές ίνες χωρίς επίστρωση Zn (στικτή γραμμή), η οποία ακολουθεί τη μεταβολή της θερμοκρασίας (διάγραμμα πάνω από το 4.2.2α). Τη χρονική στιγμή 20 min, παρατηρείται μια έντονη μεταβολή στο μήκος κύματος ελάχιστης διαπερατότητας, για την οπτική ίνα χωρίς επίστρωση Zn και ταυτόχρονα, το διάλυμα από διανυγές μετατρέπεται σε γαλακτώδες, ένδειξη σχηματισμού νανοκρυστάλλων ZnO. Εξάγεται

λοιπόν το συμπέρασμα ότι, οποιαδήποτε μεταβολή καταγράφεται στο μήκος κύματος του φάσματος διέλευσης μέχρι τότε, οφείλεται αποκλειστικά στη μεταβολή της θερμοκρασίας του διαλύματος. Στη συνέχεια, αρχίζει μια εντονότερη μετατόπιση προς μικρότερα μήκη κύματος για το φάσμα του φράγματος περίθλασης με επικάλυψη Zn, σηματοδοτώντας την έναρξη σχηματισμού νανοράβδων ZnO στην επιφάνεια της οπτικής ίνας. Η μετατόπιση προς μικρότερα μήκη κύματος συνεχίζεται έως το 42^ο min της ανάπτυξης, στη συνέχεια αντιστρέφεται απότομα προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, μέχρι το 50^ο min, οπότε το ελάχιστο της διαπερατότητας επιστρέφει ξανά προς μικρότερα μήκη κύματος, φτάνοντας σε κατάσταση κορεσμού.

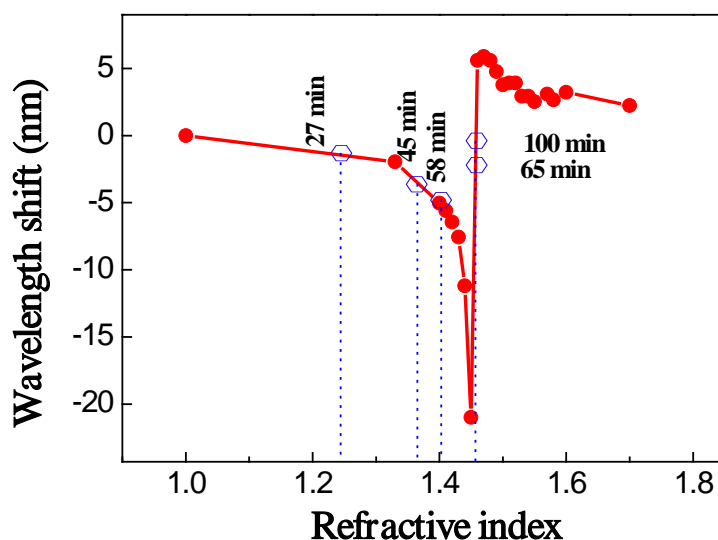


Εικόνα 4.2.2: (α) Μετατόπιση του μήκους κύματος και (β) μεταβολή της έντασης της ελάχιστης διαπερατότητας της οπτικής ίνας με φράγμα περίθλασης, ως συνάρτηση του χρόνου στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης των νανοράβδων ZnO για οπτικές ίνες με (συνεχής γραμμή με σημεία) ή χωρίς (στικτή γραμμή) επίστρωση Zn. Πάνω από το (α) παρουσιάζεται η εξάρτηση της θερμοκρασίας του διαλύματος με το χρόνο ανάπτυξης.

Αντίστοιχα, η ένταση του ελαχίστου του φάσματος διαπερατότητας για το φράγμα με επίστρωση Zn ακολουθεί μια βαθμιαία μείωση (4.2.2β συνεχής γραμμή με σημεία), λόγω του σχηματισμού στρώματος με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης (ZnO), έως τη χρονική στιγμή 45 min. Ακολούθως, η ένταση αυξάνει, χωρίς όμως να ανακτά την αρχική της τιμή. Στις αντίστοιχες μεταβολές της έντασης του φάσματος διαπερατότητας για την οπτική ίνα χωρίς επίστρωση Zn (4.2.2β στικτή γραμμή), τη χρονική στιγμή 20 min παρατηρείται μια έντονη μεταβολή, όπως και στο μήκος κύματος, η οποία όπως αναφέρθηκε, σχετίζεται με την αλλαγή της σύστασης του διαλύματος.

Στην εισαγωγή του κεφαλαίου αναφέρθηκε ότι, οι μεταβολές στην ένταση και το μήκος κύματος του ελαχίστου του φάσματος διέλευσης της οπτικής ίνας, οφείλονται στην αλλαγή του δείκτη διάθλασης του υλικού επίστρωσης, στην περιοχή πάνω από το φράγμα

περίθλασης. Προκειμένου να εκτιμηθεί ο δείκτης διάθλασης των παραγόμενων επιστρώσεων και ενδεχομένως να προβλεφθούν τα χαρακτηριστικά της επίστρωσης με την μεγαλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση αιθανόλης, χρησιμοποιήθηκε καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία προέκυψε από τις μετρήσεις στη μετατόπιση του ελαχίστου του φάσματος διαπερατότητας, για φράγματα περίθλασης που εκτίθεται σε έλαια με γνωστή τιμή δείκτη διάθλασης (εικόνα 4.2.3. συμπαγή σημεία) [4].



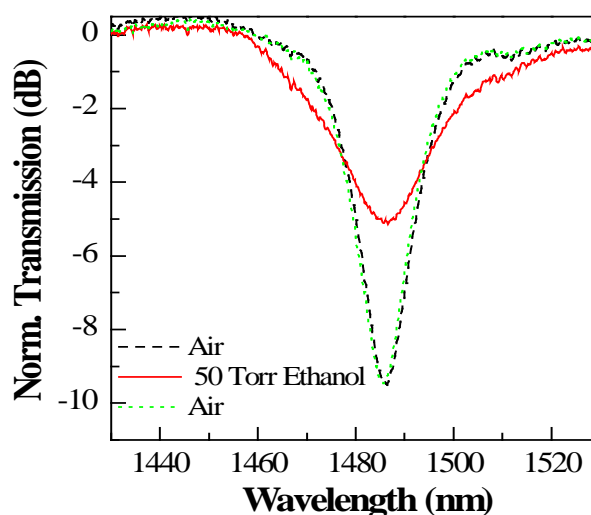
Εικόνα 4.2.3: Μετατόπιση του μήκους κύματος της ελάχιστης διέλευσης φράγματος περίθλασης συναρτήσει του δείκτη διάθλασης υλικού με το οποίο είναι σε επαφή. Τα ανοικτά εξάγωνα αντιστοιχούν στη μετατόπιση του μήκους κύματος φραγμάτων περίθλασης λόγω επίστρωσης νανοράβδων ZnO που έχουν παραμείνει για διαφορετικούς χρόνους στο διάλυμα ανάπτυξης.

Στη συνέχεια, διαφορετικές ίνες με επίστρωση Zn πάχους 40 nm, τοποθετούνται ταυτόχρονα στο διάλυμα ανάπτυξης και απομακρύνονται σε διαφορετική χρονική στιγμή (27, 45, 58, 65 και 100 min). Οι χρόνοι αυτοί σημειώνονται με κατακόρυφα βέλη στον άξονα των χρόνων του διαγράμματος της εικόνας 4.2.2α. Μετρώντας τη μετατόπιση του μήκους κύματος του φάσματος διέλευσης των επικαλυμμένων με ZnO οπτικών ινών που προκύπτουν (σε σχέση με την τιμή χωρίς την επίστρωση) και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της καμπύλης βαθμονόμησης 4.2.3, εξάγεται ο δείκτης διάθλασης των επιστρώσεων από νανοράβδους ZnO. Οι τιμές αυτές παριστάνονται με ανοικτά εξάγωνα στο διάγραμμα της εικόνας 4.2.3.

Η μεγάλη κλίση της καμπύλης του 4.2.3 αποτελεί ένδειξη ότι τα φράγματα περίθλασης με επιστρώσεις που έχουν δείκτη διάθλασης περίπου 1.4, το οποίο για την περίπτωση των νανοράβδων ZnO αντιστοιχεί σε χρόνους ανάπτυξης 40-60 min, διαθέτουν μέγιστη ευαισθησία στις αλλαγές του περιβάλλοντος τους. Η υπόθεση αυτή εξετάστηκε κατά την έκθεση δειγμάτων με επιστρώσεις που αναπτύχθηκαν για τα παραπάνω χρονικά διαστήματα, σε περιβάλλον ατμών αιθανόλης. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στην ενότητα 4.3.

4.3 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕΣΩ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΙΝΑΣ

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, από το διάγραμμα 4.2.2 γίνεται εμφανές ότι, η παρουσία των νανοράβδων ZnO στην επιφάνεια της οπτικής ίνας, τροποποιεί την φασματική απόκριση του φράγματος περίθλασης (μήκος κύματος και ένταση ελάχιστης διέλευσης), σε διαφορετικό βαθμό σε σχέση με το χρόνο ανάπτυξης και κατ' επέκταση τον δείκτη διάθλασης των παραγόμενων επιστρώσεων (διάγραμμα 4.2.3).



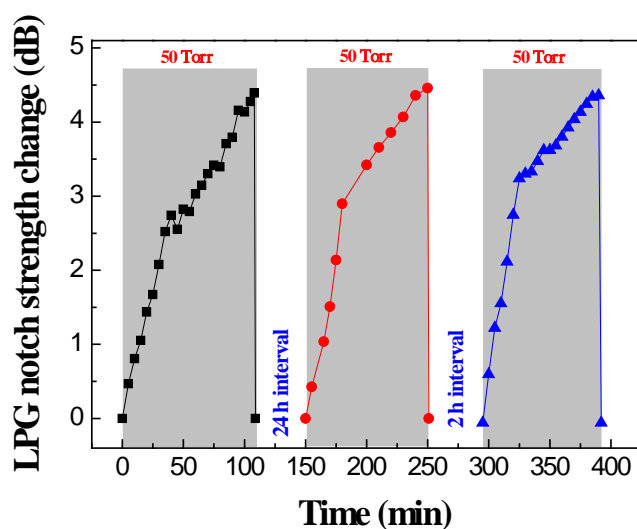
Εικόνα 4.3.1: Φάσμα διαπερατότητας του φράγματος περίθλασης οπτικής ίνας με επίστρωση νανοράβδων ZnO στον αέρα (διακεκομμένη γραμμή) και σε περιβάλλον 50 Torr αιθανόλης (συνεχής γραμμή). Με την επανέκθεση στον αέρα το δείγμα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση (στικτή γραμμή).

Προκειμένου να διαπιστωθεί, εάν η παραπάνω συμπεριφορά, σχετίζεται με τις ιδιότητες αίσθησης των παραγόμενων επιστρώσεων, οπτικές ίνες με φράγματα περίθλασης επικαλύπτονται με νανοράβδους ZnO για διαφορετικούς χρόνους και εξετάζονται ως προς τις μεταβολές των φασματικών χαρακτηριστικών, παρουσία ατμών αιθανόλης. Συγκεκριμένα, διαφορετικές ίνες με επίστρωση Zn (πάχους 40 nm) στην περιοχή του φράγματος περίθλασης, τοποθετούνται ταυτόχρονα στο διάλυμα ανάπτυξης, σε ειδικά κατασκευασμένους υποδοχείς από τεφλόν και απομακρύνονται ανεξάρτητα σε προκαθορισμένους χρόνους (27, 45, 58, 65 και 100 min).

Στη συνέχεια, μελετάται η ικανότητα των φραγμάτων περίθλασης με επικάλυψη νανοράβδων ZnO για ανίχνευση αιθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου ($\theta = 20^\circ\text{C}$), μέσω πειραμάτων που περιλαμβάνουν την έκθεση των δειγμάτων σε περιβάλλον αιθανόλης και την καταγραφή των μεταβολών του φάσματος διαπερατότητας της οπτικής ίνας.

Οπτικές ίνες με επιστρώσεις νανοράβδων ZnO, που αναπτύχθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους, εκτίθενται σε ατμόσφαιρα 50 Torr αιθανόλης και μελετάται η φασματική τους απόκριση. Σε όλες τις περιπτώσεις, η εισαγωγή αιθανόλης στο θάλαμο συνοδεύεται από μια

σαφή μείωση στο μήκος κύματος και την ένταση της μέγιστης διέλευσης (εικόνα 4.3.1, συνεχή γραμμή), σε σχέση με την τιμή της στον αέρα (εικόνα 4.3.1, διακεκομμένη γραμμή). Με την επανέκθεση στον αέρα (εικόνα 4.3.1, στικτή γραμμή), η ένταση του μεγίστου ανακάτ την αρχική της τιμή σε χρονικό διάστημα 20 s, ενώ το μήκος κύματος διατηρεί συνολική μετατόπιση 2 nm.



4.3.2: Μεταβολή της έντασης του ελαχίστου διέλευσης σε σχέση με το χρόνο κατά την διαδοχική έκθεση σε 50 Torr αιθανόλης για επίστρωση νανοράβδων ZnO που έχει αναπτυχθεί σε οπτική ίνα για 58 min στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης. (Οι περιοχές με την γκρι γραμμοσκίαση και οι ενδιάμεσες λευκές περιοχές αντιστοιχούν στα χρονικά διαστήματα έκθεσης στην αιθανόλη και τον ατμοσφαιρικό αέρα, αντίστοιχα).

Η δυναμική στη μεταβολή της έντασης της ελάχιστης διέλευσης παρουσιάζεται, στην εικόνα 4.3.2, σε σχέση με το χρόνο έκθεσης, σε περιβάλλον 50 Torr αιθανόλης, για οπτική ίνα που έχει παραμείνει στο διάλυμα για 58 λεπτά. Η επανάληψη των μετρήσεων για μερικούς κύκλους έκθεσης σε αιθανόλη-ατμοσφαιρικό αέρα, με χρονική διαφορά 2 και 24 ώρες, επιβεβαιώνει την αντιστρεπτή και επαναλήψιμη λειτουργία του αισθητήριου στοιχείου (εικόνα 4.3.2).

Πίνακας 4.3.1: Μεταβολή της ελάχιστης διαπερατότητας κατά την έκθεση σε περιβάλλον 50 Torr αιθανόλης για φράγματα περίθλασης που έχουν μείνει στο διάλυμα ανάπτυξης νανοράβδων ZnO, για διαφορετικούς χρόνους.

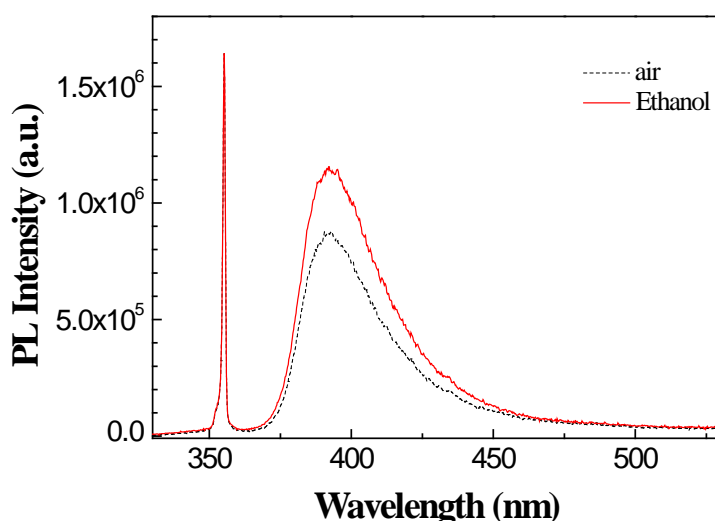
Χρόνος ανάπτυξης (min)	27	45	58	65	100
Μεταβολή ελαχίστου της έντασης διέλευσης (dB)	<0.1	- 0.8	- 4.4	- 0.3	<0.1

Όμοια ισχύουν για τις οπτικές ίνες που έχουν παραμείνει στο διάλυμα για διαφορετικούς χρόνους και οι μεταβολές στην ένταση της ελάχιστης διαπερατότητας, κατά την έκθεσή τους σε ατμούς αιθανόλης παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3.1. Όπως αναμενόταν από την μεγάλη κλίση της καμπύλης της εικόνας 4.2.3, μέγιστη απόκριση παρουσιάζουν τα δείγματα που έχουν αναπτυχθεί για χρόνο 58 min. Από το αποτέλεσμα αυτό, συνάγεται το συμπέρασμα ότι διαμορφώνοντας το πάχος της επίστρωσης νανοράβδων ZnO στην επιφάνεια της οπτικής ίνας, σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του φάσματος διέλευσης και την τιμή του δείκτη διάθλασης της παραγόμενης επίστρωσης, είναι δυνατή η ανάπτυξη αισθητήρων αιθανόλης με βέλτιστη απόδοση.

4.4 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕΣΩ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

Οι μετρήσεις φωταύγειας των νανοράβδων ZnO της επιφάνειας των οπτικών ινών, πραγματοποιήθηκαν, παράλληλα με τη μελέτη των ιδιοτήτων των φασμάτων διέλευσης, στον ίδιο πειραματικό θάλαμο, για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους (27 έως 180 min). Οι νανοράβδοι ZnO διεγείρονται με την πηγή λέιζερ (Nd:YAG λέιζερ, $\lambda = 355\text{nm}$, $\tau = 8\text{ ns}$, 13 mJ/cm^2) που χρησιμοποιήθηκε στα επίπεδα δείγματα (ενότητα 3.2), με τα φάσματα φωταύγειας να λαμβάνονται αμέσως μετά τη καταγραφή των φασμάτων διέλευσης των οπτικών ινών.

Η φωταύγεια που ακολουθεί την διέγερση των νανοράβδων ZnO σε οπτικές ίνες παρουσιάζει τη χαρακτηριστική κορυφή ZnO στο υπεριώδες (εικόνα 4.4.1, στικτή γραμμή), όπως στην περίπτωση των νανοράβδων ZnO στα επίπεδα υποστρώματα.



Εικόνα 4.4.1: Φάσμα φωταύγειας σε θερμοκρασία δωματίου για επίστρωση νανοράβδων ZnO σε οπτική ίνα (80 min στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης) στον αέρα (διακεκομμένη γραμμή) και σε ατμόσφαιρα 50 Torr αιθανόλης (συνεχής γραμμή).

Σε όλες τις περιπτώσεις, ανεξάρτητα από το χρόνο ανάπτυξης, η εισαγωγή ατμών αιθανόλης στο θάλαμο συνοδεύεται από μια ξεκάθαρη αύξηση στην ένταση της εκπομπής, σε σχέση με την τιμή στον αέρα (εικόνα 4.4.1, συνεχής γραμμή) και σαφώς εντονότερη από εκείνη (δηλ. 10%) που είχε παρατηρηθεί στις αντλούμενες νανοράβδους ZnO των επίπεδων δειγμάτων (ενότητα 3.2).

Το ποσοστό αύξησης (ευαισθησία, S) του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής, για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους, δίνεται στον πίνακα 4.4.1.

$$S = \% \Delta I = \frac{\Delta I}{I_{air}} = \frac{|I_{eth} - I_{air}|}{I_{air}} \times 100\% \quad 5.3$$

Από τον πίνακα 4.4.1 δεν εξάγεται συσχέτιση ανάμεσα στο χρόνο ανάπτυξης, και κατ' επέκταση στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοράβδων και την ευαισθησία στην ανίχνευση αιθανόλης. Σε πρώτο επίπεδο φαίνεται ότι οι αυξημένες διαστάσεις των νανοράβδων επιτρέπουν την μεγαλύτερη προσρόφηση μορίων αιθανόλης άρα και μεγαλύτερη ευαισθησία.

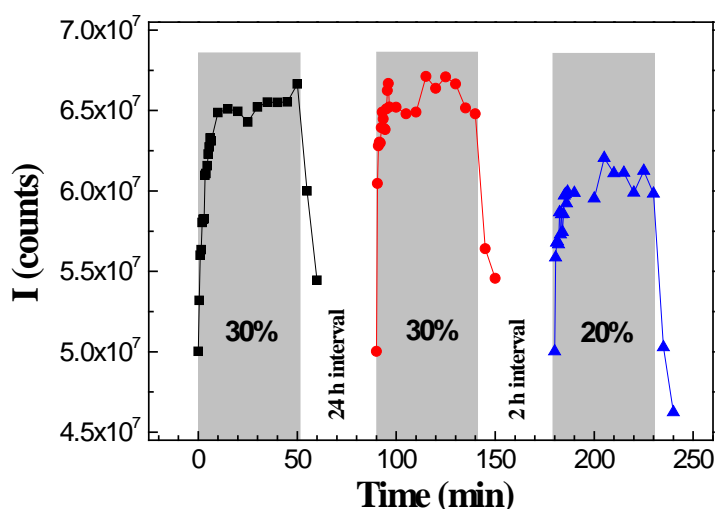
Πίνακας 4.4.1: Μεταβολή της εκπομπής φωταύγειας κατά την έκθεση σε περιβάλλον 50 Torr αιθανόλης για φράγματα περίθλασης που έχουν μείνει στο διάλυμα ανάπτυξης νανοράβδων ZnO για διαφορετικούς χρόνους.

Χρόνος ανάπτυξης (min)	27	40	54	58	80	180
Μεταβολή της έντασης φωταύγειας $\Delta I\%$	7	24	22	24, 17, 15	30	30

Η χρονική εξέλιξη της εκπεμπόμενης φωταύγειας κατά την έκθεση των δειγμάτων σε κύκλους ατμόσφαιρας 50 Torr αιθανόλης και ατμοσφαιρικού αέρα, αντιστοιχούς με εκείνους που περιγράφηκαν στην ενότητα 3.3, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.4.2. Η συμπεριφορά που παρουσιάζεται είναι τυπική και περιλαμβάνει αύξηση της έντασης εκπομπής κατά 30% περίπου σε όλη τη διάρκεια της έκθεσης στην ατμόσφαιρα αιθανόλης, ακολουθούμενη από την αναμενόμενη μείωση κατά την εισαγωγή του αέρα. Ο χρόνος απόκρισης και επαναφοράς του συστήματος υπολογίζεται σε 6 min και 10 min περίπου.

Σε σχέση με την αντίστοιχη μελέτη στις επίπεδες επιφάνειες (εικόνα 3.2.2 και 3.2.3), οι επιστρώσεις στις οπτικές ίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στη ένταση εκπομπής φωταύγειας (30% έναντι 10%), παρουσία αντίστοιχης ποσότητας αιθανόλης. Επίσης, η επαναφορά του υλικού στην αρχική κατάσταση φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματική για τις επιστρώσεις στις οπτικές ίνες. Οι παρατηρήσεις αυτές πιθανότατα συνδέονται με την αυξημένη, λόγω ακτινικής ανάπτυξης, ελεύθερη επιφάνεια των νανοράβδων στις οπτικές ίνες, για πιο αποδοτική προσρόφηση και εκρόφηση μορίων αιθανόλης σε αυτές.

Συγκρίνοντας τη δυναμική της φωταύγειας των οπτικά αντλούμενων νανοράβδων ZnO (διαγράμματα 4.4.2) με τη δυναμική της ελάχιστης διαπερατότητας για οπτικές ίνες με επίστρωση νανοράβδων ZnO (διαγράμματα 4.3.2), σε αντίστοιχο περιβάλλον αιθανόλης, είναι φανερό ότι η απόκριση είναι διαφορετική. Η αύξηση της έντασης φωταύγειας είναι πιο άμεση, σε σχέση με την μεταβολή της έντασης της ελάχιστης διέλευσης και φτάνει γρηγορότερα σε επίπεδα κορεσμού. Αυτό γίνεται περισσότερο κατανοητό, από το διάγραμμα της εικόνας 4.4.3 που παρουσιάζει τη μεταβολή των αντιστοιχών μεγεθών (ένταση ελάχιστης διαπερατότητας και ένταση φωταύγειας), σε σχέση με το χρόνο έκθεσης.

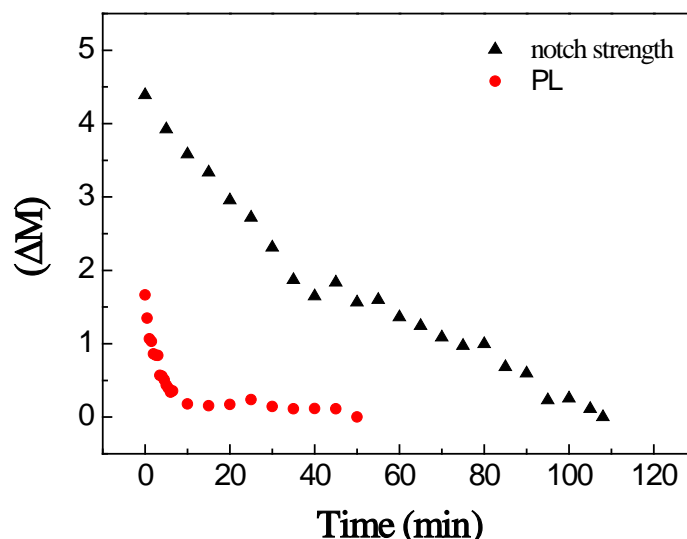


Εικόνα 4.4.2: Ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου κατά τη διαδοχική έκθεση σε 50 Torr αιθανόλης για επίστρωση νανοράβδων ZnO που έχει αναπτυχθεί σε οπτική ίνα για 80 min στο διάλυμα χημικής ανάπτυξης. (Οι περιοχές με την γκρι γραμμοσκίαση και οι ενδιάμεσες λευκές περιοχές, αντιστοιχούν στα χρονικά διαστήματα έκθεσης στην αιθανόλη και τον ατμοσφαιρικό αέρα αντίστοιχα). Το εγγεγραμμένο ποσοστό στις περιοχές έκθεσης υποδηλώνει την ευαισθησία ανίχνευσης.

Όπως αναλύθηκε στην ενότητα 3.2.1, η μεταβολή της εκπεμπόμενης φωταύγειας κατά την έκθεση των νανοράβδων ZnO στο περιβάλλον αιθανόλης, είναι το αποτέλεσμα της προσρόφησης μορίων αιθανόλης από τα επιφανειακά άτομα του ZnO και τη μεταφορά ηλεκτρονίων από την αιθανόλη στα άτομα του ZnO. Ο μηχανισμός αυτός ερμηνεύει την αύξηση της έντασης φωταύγειας που παριστάνεται στα διαγράμματα 4.4.1 και 4.4.2, λόγω της αύξησης των φορέων που συμμετέχουν σε ακτινοβολητικές διεργασίες του φθορισμού. Αντιστρόφως, κατά την επανέκθεση στον αέρα, τα μόρια της αιθανόλης εγκαταλείπουν την επιφάνεια του ZnO, επιτρέποντας την εκ νέου άντληση ηλεκτρονίων από το υλικό και την μείωση της έντασης φωταύγειας.

Ο κορεσμός στη δυναμική συμπεριφορά της φωταύγειας, υποδεικνύει κορεσμό των διαθέσιμων κέντρων για απορρόφηση μορίων αιθανόλης, ενισχύοντας ταυτόχρονα την υπόθεση ότι οι μεταβολές στην τιμή της, σχετίζονται με τις αλλαγές που υπεισέρχονται στην επιφάνεια των νανοράβδων, λόγω της προσρόφησης μορίων αιθανόλης.

Ταυτόχρονα, η αυξημένη κινητικότητα των ηλεκτρονίων στις νανοράβδους ZnO επηρεάζει την αγωγιμότητα του υλικού και κατά συνέπεια το δείκτη διάθλασης και την οπτική απορρόφηση. Αποτέλεσμα της αλλαγής αυτών των παραμέτρων, είναι οι παρατηρούμενες μεταβολές στην ένταση και το μήκος κύματος του ελαχίστου του φάσματος διαπερατότητας των οπτικών ινών με επικάλυψη ZnO, οι οποίες συμβαίνουν σε όλο των όγκο των νανοράβδων και όχι μόνο στην επιφάνειάς τους [6].



Εικόνα 4.4.3: Μεταβολή της έντασης του ελαχίστου διέλευσης (τρίγωνα) και της έντασης φωταύγειας (κύκλοι) ως συνάρτηση του χρόνου, κατά τη διαδοχική έκθεση σε 50 Torr αιθανόλης. Οι τιμές έχουν υπολογιστεί από τους πρώτους κύκλους των διαγραμμάτων των εικόνων 4.3.2 και 4.4.2 ($\Delta M = M_f - M(t)$, όπου M_f η τιμή του αντίστοιχου μεγέθους, την χρονική στιγμή που αντιστοιχεί στη λήξη της έκθεσης σε ατμούς αιθανόλης).

Κατά συνέπεια, ο διαφορετικός ρυθμός στην απόκριση στις μεταβολές του περιβάλλοντος, που προκύπτει από τις δύο προσεγγίσεις ανίχνευσης, σχετίζεται ενδεχομένως με τη διαφορετική έκταση των αλλαγών που συμβαίνουν στο υλικό των νανοράβδων και το μεγαλύτερο χρόνο που απαιτείται για την επαγωγή αυτών στο εσωτερικό των νανοράβδων.

Όμοια διαφορά στους ρυθμούς διαφορετικών ειδών μετρήσεων, ηλεκτρική αγωγιμότητα και φωταύγεια, έχει επίσης παρατηρηθεί από την ομάδα των E. Comini και λοιποί, κατά την ανίχνευση NO₂ και αιθανόλης από νανοσύρματα ZnO, με τις αλλαγές στην ένταση της φωταύγειας να καταλήγουν σε κορεσμό πολύ γρηγορότερα [7].

4.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Νανοράβδοι ZnO (NRs) αναπτύχθηκαν στην κυλινδρική επιφάνεια οπτικών ινών, στην περιοχή όπου φέρουν φράγμα περίθλασης (LPG), με χρήση της τεχνικής PLD για την ανάπτυξη πρόδρομης επίστρωσης Zn και χημικής επεξεργασίας με αμμωνιακό διάλυμα

Zn(NO₃)₂. Οι χρόνοι ανάπτυξης (27 min-3 h) επιλέχθηκαν με βάση τα χαρακτηριστικά (και συγκεκριμένα τη μετατόπιση του ελαχίστου) του φάσματος διέλευσης της οπτικής ίνας, το οποίο καταγράφεται κατά τη διάρκεια εμβάπτισης στο χημικό διάλυμα.

Η ανάπτυξη των νανοράβδων ZnO είναι ομοιόμορφη και συνεχής σε όλη την επιφάνεια της οπτικής ίνας. Η πυκνότητα και οι διαστάσεις των νανοράβδων που προκύπτουν εξαρτώνται από το χρόνο παραμονής στο διάλυμα ανάπτυξης και έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 40 σε 60 nm και ύψος από 150 nm σε 5 μm περίπου. Οι νανοράβδοι ZnO παρουσιάζουν ανάπτυξη κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [001] της εξαγωνικής δομής βουρσίτη του ZnO. Οι οπτικές ιδιότητες των νανοράβδων ZnO εξετάστηκαν μέσω φασματοσκοπίας φωταύγειας σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρήθηκε εκπομπή στο υπεριώδες σε θερμοκρασία δωματίου, το μέγιστο της οποίας, εξαρτώμενο από την πυκνότητα ενέργεια διέγερσης, εμφανίζεται σε μήκος κύματος από 382 έως 390 nm περίπου.

Για την ανίχνευση αιθανόλης και τη διερεύνηση της δυνατότητας αίσθησης των αναπτυσσόμενων δομών σε θερμοκρασία δωματίου, καταγράφεται η χρονική μεταβολή της έντασης του ελαχίστου του φάσματος διέλευσης της οπτικής ίνας ταυτόχρονα με την ένταση εκπομπής φωταύγειας των οπτικά αντλούμενων νανοράβδων ZnO, οι οποίες εκθέτονται σε περιβάλλον ατμών αιθανόλης (50 Torr) και ατμοσφαιρικού αέρα. Από τη μελέτη αυτή προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η μεταβολή της έντασης του ελαχίστου του φάσματος διαπερατότητας (ευαισθησία) κατά την έκθεση σε αιθανόλη, εξαρτάται από τα γεωμετρικά (διαστάσεις) και οπτικά χαρακτηριστικά (δείκτης διάθλασης) των νανοράβδων ZnO, τα οποία μεταβάλλονται με το χρόνο ανάπτυξης στο χημικό διάλυμα. Μεγαλύτερη ευαισθησία παρουσιάζουν οι δομές με δείκτη διάθλασης περίπου 1.4, δηλαδή δομές που αναπτύχθηκαν σε χρόνο 1h περίπου. Μετά την έκθεση στο περιβάλλον αιθανόλης, η επιστροφή του συστήματος στις τιμές που αντιστοιχούν στον αέρα είναι άμεση (60 s) και η ένταση αποκτά την τιμή που αντιστοιχεί στον ατμοσφαιρικό αέρα.
- Η μεταβολή της έντασης εκπομπής φωταύγειας παρουσία αιθανόλης, είναι της τάξεως 30%, σε σχέση με την τιμή στον ατμοσφαιρικό αέρα, για δομές που αναπτύχθηκαν για χρόνους μεγαλύτερο από 40 min. Η επιστροφή του συστήματος κατά την έκθεση στον αέρα δεν είναι πλήρης, στο χρονικό διάστημα των 60 s. Ο χρόνος απόκρισης και επαναφοράς του συστήματος υπολογίζεται σε 6 min και 10 min περίπου, αντίστοιχα.
- Η δυναμική στην απόκριση των δύο συστημάτων μέτρησης κατά την έκθεση στο ίδιο περιβάλλον είναι διαφορετική. Οι μεταβολές φωταύγειας φτάνουν σε επίπεδα κορεσμού σε χρόνο περίπου 8 min, ενώ οι μεταβολές του ελαχίστου του φάσματος διέλευσης, στον ίδιο χρόνο δεν έχουν ολοκληρωθεί.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. V. Bhatia and A. M. Vengsarkar, "Optical fiber long-period grating sensors," *Opt. Lett.* 21 (1996) 692-694.
2. M. Konstantaki, S. Pissadakis, S. Pispas, N. Madamopoulos, and N. A. Vainos, "Optical fiber long-period grating humidity sensor with poly(ethylene oxide)/cobalt chloride coating," *Appl. Optics* 45 (2006) 4567-4571.
3. V. Bhatia, "Applications of long-period gratings to single and multi-parameter sensing," *Opt. Express* 24 (1999) 457-466.
4. W. Yanyan, Z. Zhou, Z. Yang, X. Chen, D. Xu and Y. Zhang "Gas sensors based on deposited single-walled carbon nanotube networks for DMMP detection," *Nanotechnology* 20 (2009) 345502.
5. W.J. Stephen and P. T. Ralph, "Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application," *Meas. Sci. Technol.* 14, R49 (2003).
6. X. Daxhelet and M. Kulishov, "Theory and practice of long-period gratings: when a loss becomes a gain," *Opt. Lett.* 28 (2003) 686-688.
7. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni and G. Sberveglieri, "Single crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7255-7259.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Νανοςύνθετα υβρίδια ZnO/PDMS ως οπτικοί αισθητήρες αιθανόλης

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης ενός διαφορετικού συστήματος (εικόνα 5.1), το οποίο αποτελείται από νανοσωματίδια ZnO που ευρίσκονται σε διασπορά εντός του πολυμερούς πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (polydimethylsiloxane-PDMS) και ειδικότερα, η δυνατότητα να λειτουργήσει ως οπτικός αισθητήρας αιθανόλης, σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου.



Εικόνα 5.1: Φωτογραφία δείγματος ZnO/PDMS με περιεκτικότητα 10% w/w σε ZnO.

Η χρήση της πολυμερικής μήτρας $(\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, επιτρέποντας σχετικά εύκολη παρασκευή και επεξεργασία νανოსύνθετων υλικών, ακόμη και σε βιομηχανική κλίμακα. Παρότι η παρουσία της πολυμερούς ενδέχεται να περιορίζει την ελεύθερη προσέγγιση μορίων αερίου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, η επιλογή του PDMS ως φορέα νανοσωματιδίων ZnO έχει γίνει με γνώμονα τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, όπως ελαστικότητα, βιοσυμβατότητα και υψηλό πορώδες. Επιπλέον, η διαφορετική τιμή συντελεστή διάχυσης (diffusion coefficient) τάξεως $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [1] και διαπερατότητα που καθορίζεται από το βαθμό διόγκωσης (swelling ratio) ανάλογα με το αέριο έκθεσης [2], είναι δυνατό να λειτουργεί ως φίλτρο επιβράδυνσης συγκεκριμένων αερίων, προσφέροντας ελεγχόμενη ευαισθησία και επιλεκτικότητα στη λειτουργία ενός αισθητήρα με βάση την έντονη φωταύγεια του ZnO.

Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη της εκπομπής φωταύγειας οπτικά αντλούμενων νανοϋβριδίων με διαφορετική περιεκτικότητα σε ZnO (10, 40, 70% w/w), σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου, υπό έκθεση σε διαφορετικά επίπεδα ατμών αιθανόλης που κυμαίνεται από 0.2 έως 50 Torr και αξιολογήθηκαν ιδιότητες αίσθησης, όπως η ευαισθησία ανίχνευσης, η επαναληψιμότητα λειτουργίας, απόκριση και επιλεκτικότητα στην παρουσία άλλων αερίων. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στις ενότητες 5.2 και 5.3. Στην ενότητα 5.4 παρουσιάζεται προκαταρκτική μελέτη της φωταύγειας του ZnO σε περιβάλλον αζώτου, με στόχο την πληρέστερη διερεύνηση και κατανόηση του μηχανισμού που ερμηνεύει τις μεταβολές στην ένταση εκπομπής παρουσία αερίων.

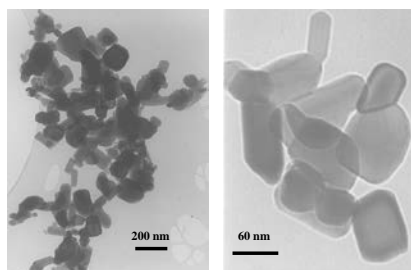
5.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΩΝ ZnO/PDMS

Τα νανοςύνθετα υβρίδια ZnO-PDMS παρασκευάστηκαν από την ερευνητική ομάδα του Καθ. Ε.Π. Γιαννέλη (Τμήμα Επιστήμης & Μηχανικής Υλικών του Πανεπιστημίου Cornell-ΗΠΑ) αναμιγνύοντας την κατάλληλη ποσότητα νανοσωματιδίων ZnO, διαμέτρου 100-200 nm, με silanol terminated PDMS και τετρα-αιθόξυ-σιλάνιο (TEOS) (εικόνα 5.1.1). Περισσότερες λεπτομέρειες για τη διαδικασία παρασκευής τους, βρίσκονται στην ενότητα 6.5.

Για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) καθώς και μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X, φασματοσκοπίας Raman και φωταύγειας.

5.1.1 Μορφολογία

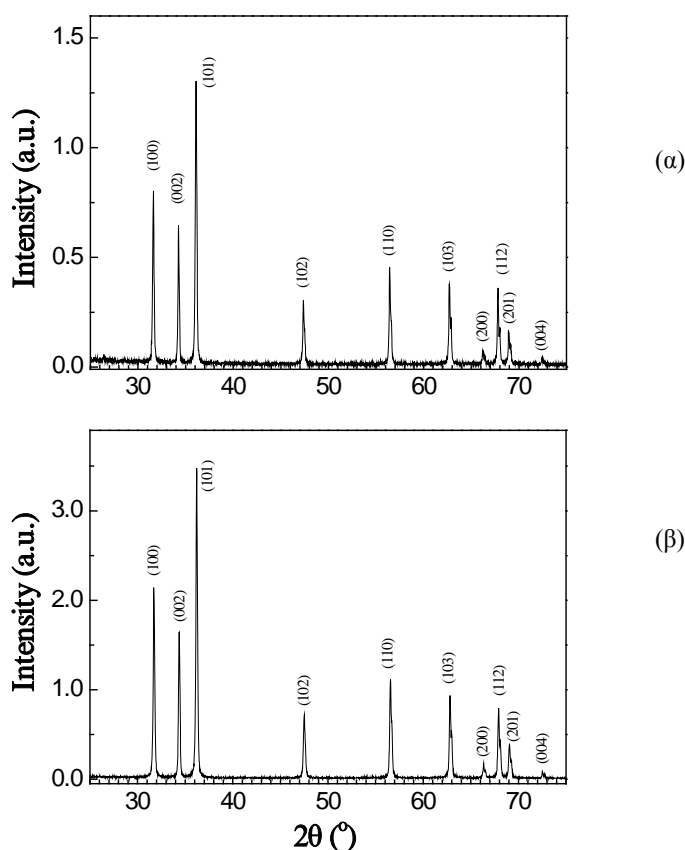
Η εξέταση της επιφάνειας των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ανέδειξε την ύπαρξη σφαιρικών σωματιδίων και συσσωμάτων με διάμετρο από 100 έως 500 nm και πυκνότητα που διαφέρει με την περιεκτικότητα. Εικόνες της μορφολογίας των δειγμάτων αυτών παρουσιάζονται στην εικόνα 5.2.2 και σχολιάζονται εκτενέστερα στην ενότητα 5.2.



Εικόνα 5.1.1: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission Electron Microscope-TEM) δείγματος ZnO/PDMS με περιεκτικότητα 40% w/w (Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Επιστήμης & Μηχανικής Υλικών του Πανεπιστημίου Cornell (Η.Π.Α.), από την ερευνητική ομάδα του Καθ. Ε.Π. Γιαννέλη).

5.1.2 Κρυσταλλικές- δομικές ιδιότητες

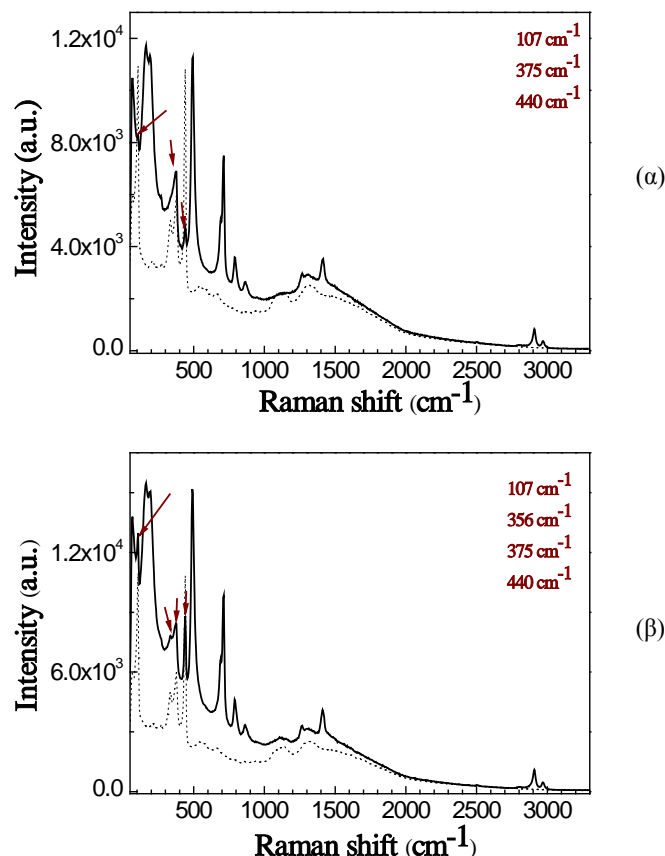
Για το χαρακτηρισμό της κρυσταλλικότητας του ZnO στα υβρίδια, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος θ - 2θ , με $25^\circ < 2\theta < 75^\circ$. Τα διαγράμματα ακτίνων-X των δειγμάτων έχουν την τυπική μορφή της φάσης του ZnO (zincite-JCPDS cards no.36-1451), αντιπροσωπευτικά των οποίων παρουσιάζονται στην εικόνα 5.1.2, για τα δείγματα με περιεκτικότητα 40 και 70% w/w. Είναι φανερό ότι η ένταση των κορυφών είναι μεγαλύτερη, για τα δείγματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σωματίδια ZnO (5.1.2β).



Εικόνα 5.1.2: Διαγράμματα ακτίνων-X υβριδίων ZnO/PDMS με περιεκτικότητα: (α) 40% w/w και (β) 70% w/w σε νανοσωματίδια ZnO.

Τα δομικά χαρακτηριστικά των υβριδίων μελετήθηκαν επίσης με φασματοσκοπία Raman. Χρησιμοποιήθηκε διοδικό λέιζερ με εκπομπή στα 786 nm laser (ισχύς 45 mWatt, 10sec/σάρωση, 5 σαρώσεις). Στην εικόνα 5.1.3 δίνονται φάσματα Raman στην περιοχή συχνοτήτων 50 έως 3300 cm^{-1} για τα δείγματα με περιεκτικότητα 40 και 70% w/w (5.1.3α και β, αντίστοιχα). Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα Raman των υβριδίων, αποδίδονται σε τρόπους δόνησης του ZnO και του μητρικού υλικού PDMS, με βέλη υποδεικνύονται εκείνες που αντιστοιχούν στο ZnO. Οι κορυφές 107 και 440 cm^{-1} αποδίδονται

στον E_2 τρόπο δόνησης, ενώ η κορυφή 375 cm^{-1} αποδίδεται σε A_1 εγκάρσιο τρόπο δόνησης του πλέγματος [3].



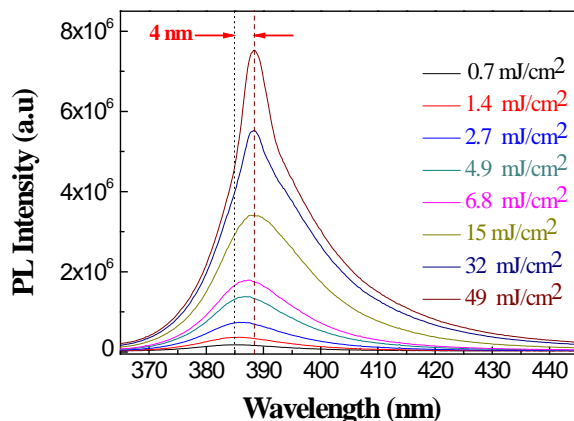
Εικόνα 5.1.3: Φάσματα Raman υβριδίων ZnO/PDMS με περιεκτικότητα (α) 40% w/w και (β) 70% w/w σε νανοσωματίδια ZnO. Με βέλη υποδεικνύονται οι κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις του ZnO (κείμενο).

Οι υπόλοιπες κορυφές ταυτοποιούνται στις εξής δονήσεις: 492 cm^{-1} : έκτασης Si-O-Si; 711 cm^{-1} : συμμετρική έκτασης Si-C; 792 cm^{-1} : ασύμμετρη rocking CH_3 ; ασύμμετρη έκτασης Si-C; 864 cm^{-1} : συμμετρική rocking CH_3 ; 1267 cm^{-1} : συμμετρική κάμψης CH_3 ; 1413 cm^{-1} : ασύμμετρη κάμψης CH_3 ; 2908 cm^{-1} : συμμετρική έκτασης CH_3 ; 2970 cm^{-1} : ασύμμετρη έκτασης CH_3 . Για σύγκριση παρατίθεται φάσμα Raman από εμπορικά διαθέσιμη σκόνη σωματιδίων ZnO (στικτή γραμμή).

5.1.3 Οπτικές ιδιότητες

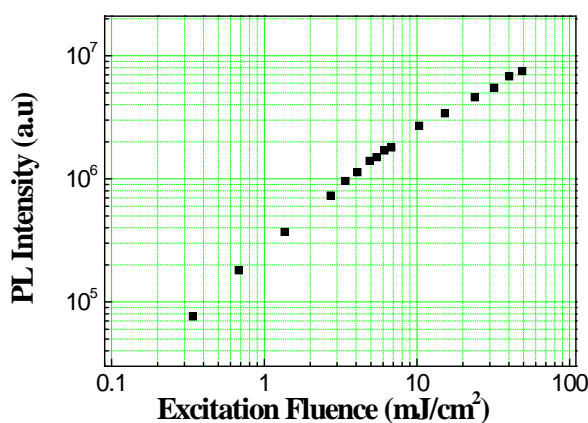
Τα νανοςύνθετα υβρίδια ZnO/PDMS με περιεκτικότητα 40% w/w σε ZnO μελετήθηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες με φασματοσκοπία φωταύγειας, σε θερμοκρασία δωματίου. Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε η τρίτη αρμονική από λέιζερ Nd:YAG ($\lambda = 355\text{ nm}$, $\tau = 8\text{ ns}$). Τα φάσματα είναι συλλογή δεδομένων που προκύπτουν από 100 παλμούς, με το λέιζερ να λειτουργεί σε ρυθμό επανάληψης 6 Hz. Σημειώνεται ότι στην είσοδο του φασματογράφου δεν έχει τοποθετηθεί οπτικό φίλτρο αποκοπής που είχε χρησιμοποιηθεί στη

μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των νανοράβδων ZnO, σε επίπεδα υποστρώματα και οπτικές ίνες.



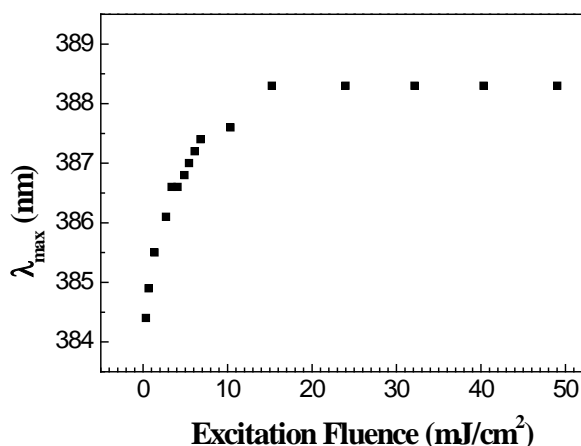
Εικόνα 5.1.4: Φάσματα εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά τη διέγερση δείγματος ZnO/PDMS (40% w/w), με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 6 Hz), για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας άντλησης σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου. Η στικτή και η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύουν τη φασματική θέση της μέγιστης φωταύγειας, για την ελάχιστη (0.7 mJ/cm^2) και μέγιστη πυκνότητα ενέργειας αντίστοιχα (49 mJ/cm^2).

Στο εύρος τιμών πυκνότητας ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε για την άντληση των δειγμάτων, η εκπεμπόμενη φωταύγεια είναι χαρακτηριστική για το ZnO (εικόνα 5.1.4), εμφανίζεται στο εγγύς υπεριώδες. Στο διάγραμμα 5.1.4 παρουσιάζονται τυπικά φάσματα φωταύγειας, για διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας διέγερσης από 0.7 έως 49 mJ/cm^2 . Σε υψηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας εμφανίζεται μικρή αλλά παατηρήσιμη όξυνση στο φάσμα η οποία υποδηλώνει έναρξη δράσης random lasing [4].



Εικόνα 5.1.5: Ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος ZnO/PDMS (40% w/w) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 6 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου.

Αντίστοιχα, στην καμπύλη της εικόνας 5.1.5 δίνεται η εξάρτηση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, από τις τιμές πυκνότητας ενέργειας άντλησης. Όπως και στην περίπτωση των οπτικά αντλούμενων νανοράβδων ZnO (ενότητα 3.1.2 και 4.1.1) παρατηρείται μετατόπιση, περίπου 4 nm προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, του μεγίστου της φωταύγειας με την αύξηση της ενέργειας, φαινόμενο που οφείλεται στην αύξηση των διεγερμένων φορέων του δείγματος (band gap renormalization).



Εικόνα 5.1.6: Φασματική θέση (λ_{max}) εκπεμπόμενης φωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος ZnO/PDMS (40% w/w) με δέσμη παλμικού λέιζερ Nd:YAG (355 nm, 8 ns, 6 Hz), σε επιφάνεια διέγερσης $\sim 3 \text{ mm}^2$ και θερμοκρασία δωματίου.

5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZnO ΣΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

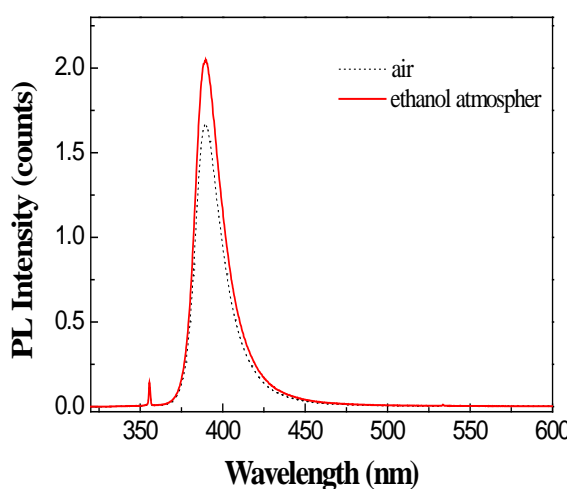
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η μελέτη της εκπομπής φωταύγειας παρουσία ατμών αιθανόλης, σε θερμοκρασία δωματίου, για υβρίδια περιεκτικότητας 10, 40, και 70% w/w σε νανოსωματίδια ZnO. Η διαφορετική περιεκτικότητα σε ZnO, λόγω της διαφορετικής ποσότητας πολυμερούς, αναμένεται να επηρεάζει το ρυθμό εισρόφησης και εκρόφησης των μορίων αιθανόλης στο υλικό, και κατά συνέπεια την απόδοση του συστήματος ZnO/PDMS, κατά την έκθεση σε ατμούς αιθανόλης.

Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο θάλαμο που περιγράφεται στην ενότητα 6.5.1, χρησιμοποιώντας ως πηγή διέγερσης την τρίτη αρμονική (355 nm) λέιζερ Nd:YAG ($\tau = 8 \text{ ns}$, $E_p = 0.15 \text{ mJ}$, διάμετρος επιφάνειας διέγερσης = 2 mm, 4.5 mJ/cm^2) σε γωνία πρόσπτωσης 45° . Για τη δημιουργία περιβάλλοντος σε υψηλή πίεση αιθανόλης (10-60 Torr), χρησιμοποιήθηκε το σύστημα bubbler (ενότητα 6.5.1), ενώ οι χαμηλές τιμές πίεσης επιτυγχάνονται με εισαγωγή υγρής αιθανόλης, με όγκο που κυμαίνεται από 1-10 μL .

Τα δείγματα μελέτης έχουν διαστάσεις $10 \times 10 \text{ mm}^2$ και πάχος 4 mm . Τα φάσματα είναι συλλογή δεδομένων που προκύπτουν από 100 παλμούς, ενώ το λέιζερ λειτουργεί σε ρυθμό επανάληψης 8 Hz. Στην είσοδο του φασματογράφου έχει τοποθετηθεί οπτικό φίλτρο αποκοπής ($\lambda_{50\%} = 385 \text{ nm}$). Για την ποσοτικοποίηση των μετρήσεων ακολουθείται η μεθοδολογία που περιγράφεται στην παράγραφο 3.2. Η καταγραφή των φασμάτων φωταύγειας πραγματοποιείται ανά 40 sec, εκτός τις περιπτώσεις που αναφέρονται στις αντίστοιχες ενότητες, και το ολοκλήρωμα της εκπομπής I , $I = \int I(\lambda) d\lambda$, υπολογίζεται στην περιοχή 370-500 nm, δίχως τα φάσματα να έχουν διορθωθεί, ως προς την διαπερατότητα του οπτικού φίλτρου.

Η παρουσία ατμών αιθανόλης στο θάλαμο παρακολουθείται ανεξάρτητα, με εμπορικό αισθητήρα και οι τιμές πίεσης σε σχέση με το χρόνο παρατίθενται στα διαγράμματα, επιτρέποντας την απευθείας σύγκριση της απόκρισης της φωταύγειας των δειγμάτων, με το πραγματικό περιεχόμενο αιθανόλης στο θάλαμο μετρήσεων.

Τα φάσματα που καταγράφονται κατά τη διέγερση των υβριδίων στον αέρα, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.2.1 (διακεκομμένη γραμμή). Η έντονη εκπομπή του ZnO στο υπεριώδες (390 nm) είναι το κυρίαρχο στοιχείο των φασμάτων, ενώ η φωταύγεια στο ορατό είναι πολύ ασθενής, ένδειξη της υψηλής ποιότητας των νανοσωματιδίων ZnO.



Εικόνα 5.2.1: Φάσμα φωταύγειας, σε θερμοκρασία δωματίου, δείγματος ZnO-PDMS με περιεκτικότητα 40% w/w σε ZnO στον αέρα (διακεκομμένη γραμμή) και σε περιβάλλον αιθανόλης με πίεση 27 Torr (συνεχής γραμμή). Η πυκνότητα ενέργειας διέγερσης είναι 4.5 mJ/cm^2 .

Η εκπομπή υβριδίων με διαφορετική περιεκτικότητα (10, 40, 70% w/w) σε νανοσωματίδια ZnO, μελετήθηκε παρουσία αιθανόλης κατά την ακτινοβολήση των δύο εξωτερικών επιφανειών, οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετική υφή καθώς και του εσωτερικού των δειγμάτων. Από τα προκαταρκτικά αυτά πειράματα, διαπιστώθηκε ότι η έκθεση σε ατμούς αιθανόλης ακολουθείται από μια ευδιάκριτη αύξηση στην ένταση της εκπομπής, σε σχέση

με την τιμή της στον αέρα (εικόνα 5.2.1, συνεχής γραμμή). Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί στις νανοράβδους ZnO των προηγούμενων ενοτήτων (κεφάλαια 3 και 4). Η αύξηση στην τιμή της έντασης, δεν συνοδεύεται από κάποια μεταβολή στη μορφή της καμπύλης φθορισμού ή στη θέση του μεγίστου της.

Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν τα νανούβριδια ZnO/PDMS διαθέτουν ιδιότητες αίσθησης, η εκπεμπόμενη φωταύγεια εξετάστηκε σε σχέση με το χρόνο, για μια σειρά από διαδοχικούς κύκλους έκθεσης σε περιβάλλον αιθανόλης και ατμοσφαιρικού αέρα.

Στο διάγραμμα της εικόνας 5.2.2 παριστάνεται γραφικά το ολοκλήρωμα της εκπομπής I , σε σχέση με το χρόνο, για τα υβρίδια ZnO με περιεκτικότητα 10, 40 και 70% w/w, κατά την έκθεση σε ατμόσφαιρα 50 Torr αιθανόλης (εικόνα 5.2.2α, β και γ αντίστοιχα). Στο ίδιο διάγραμμα, τα χρονικά διαστήματα έκθεσης σε αιθανόλη παρουσιάζονται με γκρι σκίαση, όπου σημειώνεται το ποσοστό αύξησης (ευαισθησία, 5.1) του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής για κάθε κύκλο.

$$S = \% \Delta I = \frac{\Delta I}{I_{air}} = \frac{|I_{eth} - I_{air}|}{I_{air}} \times 100\% \quad 5.1$$

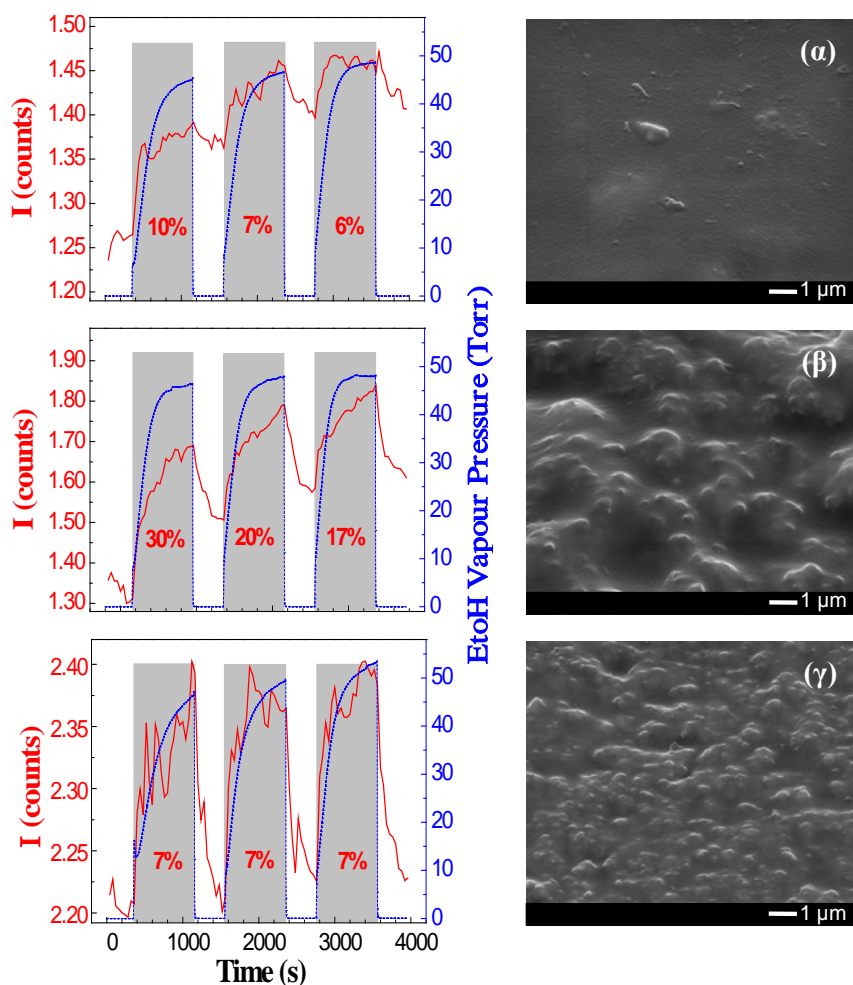
Από το διάγραμμα της εικόνας 5.2.2, γίνεται φανερό ότι, η αύξηση της έντασης φωταύγειας είναι ξεκάθαρη και επαναλήψιμη για κάθε έκθεση. Η αιθανόλη είναι άμεσα ανιχνεύσιμη, κάτι που εκφράζεται με μεταβολή στη ένταση φωταύγειας σε ποσοστό 10, 30 και 7 %, κατά την έκθεση στον πρώτο κύκλο, για τα υβρίδια με περιεκτικότητα 10, 40 και 70% w/w σε ZnO, αντίστοιχα.

Αντιστρόφως, η εισαγωγή καθαρού αέρα, έχει ως συνέπεια τη γρήγορη μείωση της έντασης, η οποία όμως στο χρονικό διάστημα έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα (7 λεπτά), δεν επιστρέφει απόλυτα στην αρχική της τιμή, υποδεικνύοντας ότι η εκρόφιση των μορίων αιθανόλης που έχουν διαχυθεί στο νανούβριδικό υλικό εξελίσσεται με αργό ρυθμό. Ομοίως, η έκθεση στους επόμενους κύκλους οδηγεί σε αύξηση και μείωση της έντασης εκπομπής, στην έναρξη και λήξη της έκθεσης σε περιβάλλον αιθανόλης.

Από το ίδιο διάγραμμα, προκύπτει επίσης ότι η απόκριση των νανοςύνθετων υβριδίων, κατά την έκθεση σε αντίστοιχη ατμόσφαιρα αιθανόλης, είναι διαφορετική. Τα υβρίδια με περιεκτικότητα 40% w/w σε νανოსωματίδια ZnO επιδεικνύουν μεγαλύτερη ευαισθησία στις αλλαγές του περιβάλλοντός, σε σχέση με τα δείγματα περιεκτικότητας 10 και 70% w/w. Η διαφορά αυτή είναι δυνατό να ερμηνευτεί με βάση τη σχέση της μορφολογίας των δειγμάτων και του μηχανισμού αίσθησης [5,6] που αναπτύχθηκε στην ενότητα 3.2.1 και συνδέει τη μεταβολή φωταύγειας, με την εισρόφιση μορίων αερίων στα επιφανειακά άτομα του ZnO και τη μεταξύ τους μεταφορά ηλεκτρονίων.

Ενδεικτικές εικόνες που καταγράφηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τα διαφορετικής περιεκτικότητας δείγματα, παρουσιάζονται στην εικόνα 5.2.2. Όπως προκύπτει από τις εικόνες αυτές, τα σωματίδια ZnO έχουν σφαιρικό σχήμα, με πυκνότητα που αυξάνεται με την περιεκτικότητα. Επίσης, φαίνεται ότι η κατανομή των σωματιδίων διαφέρει

με την περιεκτικότητα. Μεμονωμένα σωματίδια ZnO που βρίσκονται σε διασπορά εντός του πολυμερούς, εμφανίζονται στα δείγματα περιεκτικότητας 10% w/w. Στα υβρίδια με περιεκτικότητα 40% w/w, η κατανομή των σωματιδίων δεν είναι ομοιόμορφη και εκτός από τα μονήρη σωματίδια έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα (διαστάσεων 500 nm περίπου), με αποτέλεσμα μορφολογία με αυξημένη μωσαϊκότητα (εικόνα 5.2.2β).



Εικόνα 5.2.2: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, κατά τη διαδοχική έκθεση σε περιβάλλον αιθανόλης δειγμάτων ZnO/PDMS με περιεκτικότητα (α) 10% w/w (β) 40% w/w (γ) 70% w/w σε ZnO και οι αντίστοιχες εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Οι περιοχές με την γκριζα γραμμοσκίαση αντιστοιχούν στην έκθεση σε αιθανόλη, όπου σημειώνεται η επί τοις εκατό μεταβολή της φωταύγειας, σε κάθε κύκλο. Οι ενδιάμεσες λευκές περιοχές αντιστοιχούν στην έκθεση στον καθαρό ατμοσφαιρικό αέρα. Ο δεξιός άξονας υποδηλώνει τη συγκέντρωση αιθανόλης, η οποία καταγράφεται από εμπορικό αισθητήρα.

Όμοια ισχύουν για τα δείγματα περιεκτικότητας 70% w/w, τα οποία παρουσιάζουν μικρότερη τραχύτητα, καθώς τα νανოსωματίδια ZnO είναι με ασαφή όρια και ταυτόχρονα πλήρως εγκιβωτισμένα στο πολυμερικό υλικό (εικόνα 5.2.2γ).

Κατά συνέπεια, η μεγαλύτερη ευαισθησία των δειγμάτων με περιεκτικότητα 40% w/w σε ZnO στην ανίχνευση αιθανόλης, είναι δυνατό να αποδοθεί στο μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο, που προκύπτει από την τραχεία επιφάνεια, δηλαδή στη μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια των αντιστοιχών δειγμάτων, για αλληλεπίδραση και εισρόφηση μορίων. Η μη αναμενόμενη χαμηλή ευαισθησία των δειγμάτων με περιεκτικότητα 70% w/w σε ZnO, δικαιολογείται ενδεχομένως από την υψηλή συσσώρευση νανοσωματιδίων, η οποία δυσχεραίνει την έκθεση των κέντρων εισρόφησης του υλικού στα μόρια της αιθανόλης.

Παρόμοια εξάρτηση των ιδιοτήτων αίσθησης από τη μορφολογία του αισθητήριου υλικού έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενη εργασία ανίχνευσης NO₂, μέσω μεταβολών φωταύγειας από επιστρώσεις νανοσωματιδίων ZnO [7].

Εκτός από την διαφορετική ευαισθησία στην αιθανόλη, από το διάγραμμα 5.2.2 φαίνεται επίσης ότι, η αποκατάσταση της αρχικής τιμής φωταύγειας, κατά την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, γίνεται με διαφορετικό ρυθμό, χαμηλότερο για τα δείγματα 10% w/w και μεγαλύτερο για τα δείγματα με περιεκτικότητα 70% w/w σε ZnO. Αυτό αποδίδεται στο πορώδες του μητρικού υλικού PDMS, το οποίο ενώ επιτρέπει την εισαγωγή μορίων αιθανόλης, επιβραδύνει την απομάκρυνση τους, με ρυθμό που αυξάνεται με την ποσότητα PDMS στα δείγματα. Η τάση της αιθανόλης, λόγω του πολικού της χαρακτήρα, να δημιουργεί συσσωματώματα τα οποία ακινητοποιούνται από τις ομάδες σιλανόλης (silanol) του πολυμερούς, ενισχύει αυτή την παρατήρηση [8].

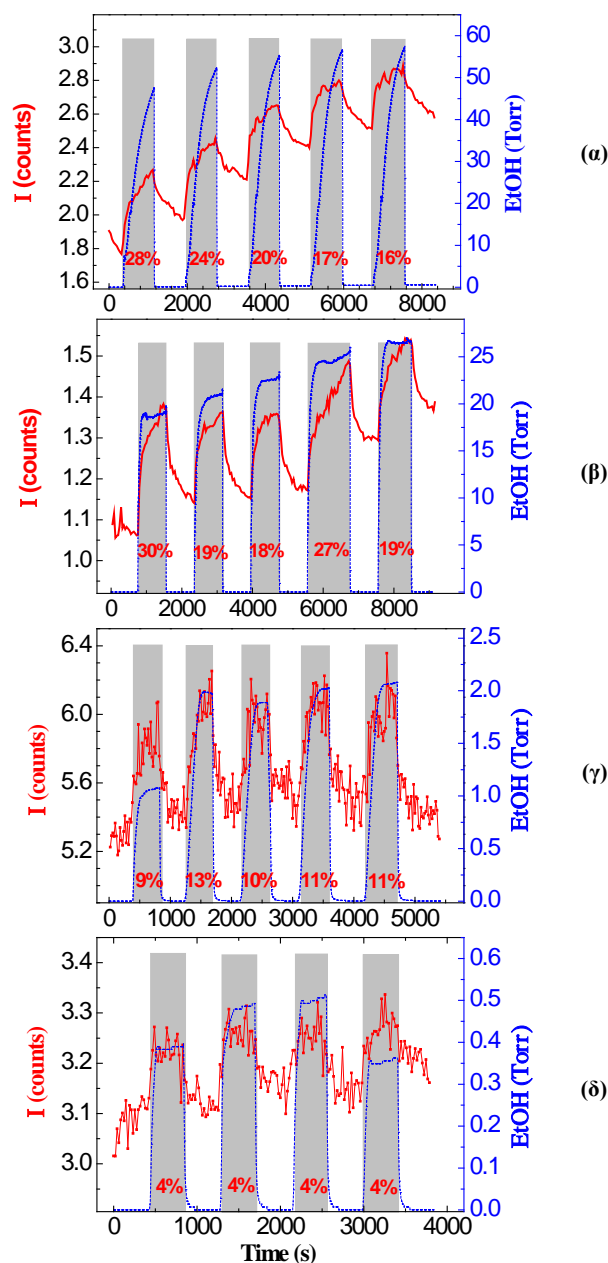
5.3 ΜΕΛΕΤΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΣΗΣ

Για την πληρέστερη αξιολόγηση των νανοςύνθετων υλικών ZnO-PDMS ως υλικά αίσθησης, πραγματοποιήθηκαν πολλαπλές μετρήσεις φωταύγειας, με στόχο τη μελέτη χαρακτηριστικών αίσθησης όπως επαναληψιμότητα, ευαισθησία, ταχύτητα απόκρισης και επιλεκτικότητα σε διαφορετικά αέρια. Για τη μελέτη αυτή επιλέχθηκε το υβρίδιο με περιεκτικότητα 40% w/w σε ZnO, με κριτήριο την αυξημένη απόδοση που επέδειξε στις αρχικές δοκιμές.

5.3.1 Επαναληψιμότητα

Στο διάγραμμα της εικόνας 5.3.1 παρουσιάζεται η δυναμική στην απόκριση του υλικού, σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης ατμών αιθανόλης, για παρατεταμένη έκθεση που περιλαμβάνει 4 ή 5 κύκλους. Παρατηρώντας τις καμπύλες του διαγράμματος 5.3.1, φαίνεται ξεκάθαρα ότι το υλικό διατηρεί τις ιδιότητες αίσθησης, ακόμα και μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους έκθεσης σε καθαρό αέρα-αιθανόλη, συνολικής διάρκειας 70-150 min. Στο περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση αιθανόλης, 60-20 Torr, (εικόνα 5.3.1α και 5.3.1β) το

πλάτος των παρατηρούμενων μεταβάσεων, δηλαδή η ευαισθησία (στην ίδια τιμή πίεσης ατμών αιθανόλης) φαίνεται να μειώνεται βαθμιαία.



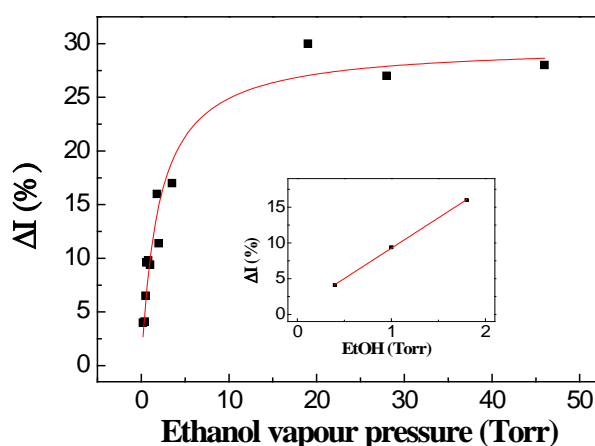
Εικόνα 5.3.1: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, δείγματος ZnO/PDMS περιεκτικότητας 40% w/w σε ZnO, κατά τη διαδοχική έκθεση σε περιβάλλον αιθανόλης με διαφορετική πίεση ατμών αιθανόλης (α) 60 Torr (β) 20 Torr (γ) 2 Torr (δ) 0.4 Torr. Ο δεξιός άξονας υποδηλώνει τη συγκέντρωση αιθανόλης, η οποία καταγράφεται από εμπορικό αισθητήρα.

Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στον αποκλεισμό μέρους των κέντρων απορρόφησης που βρίσκονται στη επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO, τα οποία μετά την πρώτη έκθεση, λόγω

της υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης σε συνδυασμό με την παρουσία του πολυμερούς, ελευθερώνονται με δυσκολία. Κατά συνέπεια, ο αριθμός των διαθέσιμων κέντρων για εισρόφηση μορίων στους επόμενους κύκλους είναι μειωμένος, οδηγώντας τελικά στην ασθενέστερη μεταβολή της φωταύγειας. Αντίθετα, σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, που αντιστοιχούν σε πιέσεις μικρότερες από 3.5 Torr (εικόνα 5.3.1γ, δ), η ένταση εκπομπής κατά την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα ανακτά την αρχική της τιμή, υποδεικνύοντας την αντιστρέψιμη απόκριση του υλικού.

5.3.2 Ευαισθησία

Στο πλαίσιο της μελέτης των ιδιοτήτων αίσθησης του υβριδίου με περιεκτικότητα 40% w/w, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην διερεύνηση του ορίου ανίχνευσης. Διαπιστώθηκε ότι το υλικό ZnO/PDMS επιτρέπει την ανίχνευση ενός εκτεταμένου φάσματος πίεσης ατμών αιθανόλης, το οποίο κυμαίνεται από 60 έως 0.4 Torr.



Εικόνα 5.3.2: Εκατοστιαία μεταβολή του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής φωταύγειας (ΔI) σαν συνάρτηση της πίεσης ατμών αιθανόλης (T_a σημεία αντιστοιχούν σε πειραματικά δεδομένα από διαφορετικές ημέρες, η συνεχής γραμμή είναι προσαρμογή στη καμπύλη $y = A*x/(1+B*x)$ με $A = 14.9$ και $B = 0.5$).

Από το διάγραμμα 5.3.1δ, είναι εμφανές ότι το δείγμα παρουσιάζει ευαισθησία (ΔI) περίπου 4% κατά την έκθεση σε περιβάλλον αιθανόλης 0.4 Torr, υποδεικνύοντας ότι το νανοςύνθετο υβρίδιο προσεγγίζει όριο ανίχνευσης (limit of detection, LOD) 0.4 Torr. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 500 ppm περίπου και είναι αρκετά βελτιωμένη σε σχέση με την ευαισθησία 1.5% στην μεταβολή φωταύγειας από επίστρωση νανοσωματιδίων ZnO σε 1000 ppm αιθανόλης που αναφέρεται στην μοναδική προηγούμενη εργασία εκπομπής φωταύγειας ZnO, παρουσία ατμών αιθανόλης [5]. Από τα καταγεγραμμένα φάσματα φθορισμού των δειγμάτων ZnO/PDMS (40% w/w) παρουσία αιθανόλης και τους υπολογισμούς της εκατοστιαίας μεταβολής του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής (ΔI) ως συνάρτησης της μερικής πίεσης αιθανόλης, προκύπτει το διάγραμμα 5.3.2. Από το

διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι η ευαισθησία και η πίεση αιθανόλης συνδέονται με γραμμική σχέση (ένθετο στο 5.3.2), σε χαμηλές τιμές πίεσης ατμών αιθανόλης (< 3.5 Torr), ενώ σε μεγαλύτερες (> 20 Torr) παρατηρείται τάση κορεσμού, πιθανότητα λόγω κορεσμού των διαθέσιμων κέντρων απορρόφησης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO, για προσρόφηση μορίων αιθανόλης. Η απότομη αύξηση της μεταβολής φωταύγειας στις χαμηλές συγκεντρώσεις και η σταθεροποίηση στις μεγάλες, αποτελεί ένδειξη ότι η προσρόφηση των μορίων αιθανόλης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO είναι ομοιόμορφη και ολοκληρώνεται σε μια μονομοριακή στοιβάδα (monolayer), δηλαδή είναι τύπου Langmuir [9]. Παρόμοια εξάρτηση της ευαισθησίας από τη συγκέντρωση έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενη εργασία, η οποία μελετά τις μεταβολές έντασης φωταύγειας νανოსύρματων διοξειδίου του κασσίτερου (SnO_2) και ψευδαργύρου ZnO, παρουσία του οξειδωτικού αερίου NO_2 [5,6].

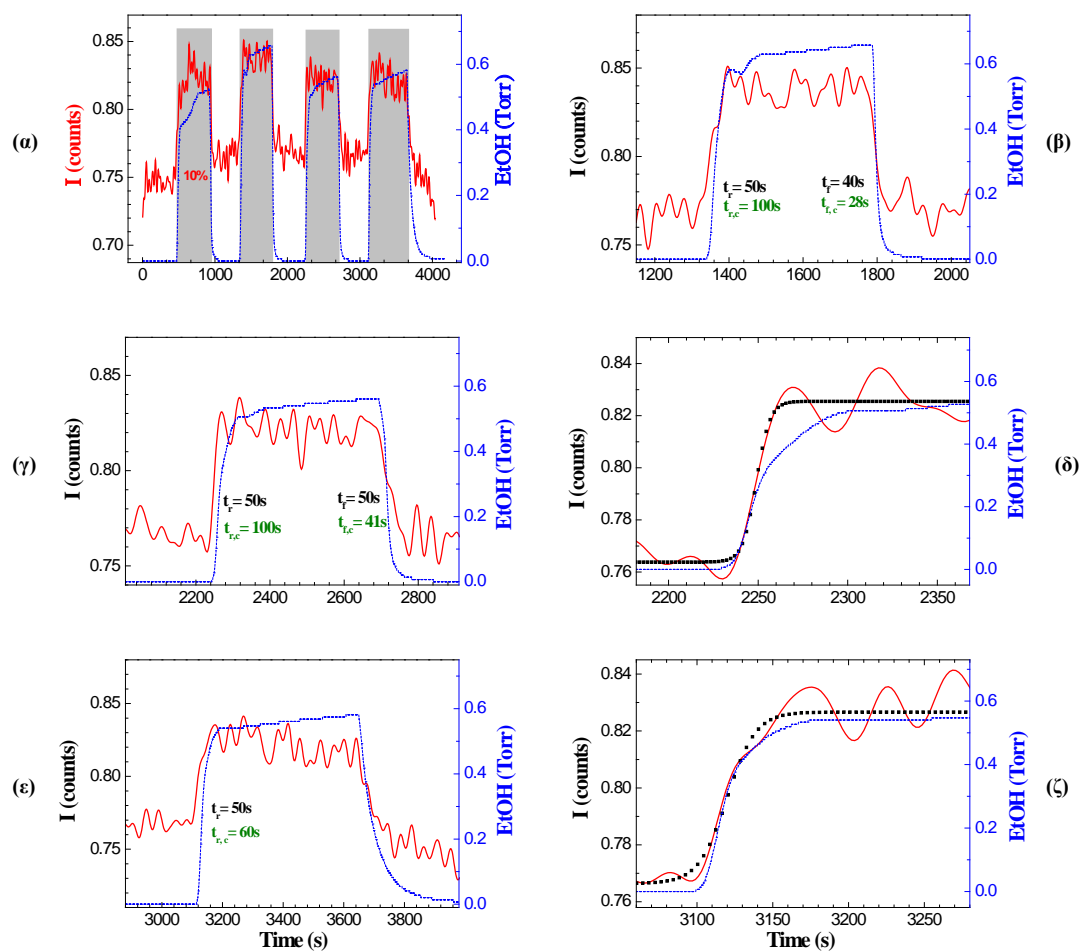
5.3.3 Χρόνος απόκρισης

Η δυναμική στη λειτουργία ενός αισθητήρα σε ένα κύκλο έκθεσης, σχετίζεται άμεσα με την ταχύτητα του, τόσο στην ανίχνευση του υπό εξέταση αερίου και την μέτρηση της συγκέντρωσης, όσο στην αποκατάσταση κατά την έκθεση στον αέρα. Ποσοτικά, η ταχύτητα αυτή περιγράφεται από το χρόνο απόκρισης (t_r), ο οποίος συνήθως προσδιορίζεται από το χρόνο που απαιτείται, ώστε το μετρούμενο μέγεθος (ένταση φωταύγειας I στην περίπτωση μας) να αποκτήσει το 90% της τιμής ισορροπίας. Αντίστοιχα, ως χρόνος αποκατάστασης (t_f) ορίζεται το απαιτούμενο χρονικό διάστημα, ώστε το μετρούμενο μέγεθος να αποκτήσει το 10% της τιμής που αντιστοιχεί στον αέρα (ενότητα 1.3).

Βασιζόμενοι στα δεδομένα που συλλέχτηκαν από τα πειράματα σε υψηλές τιμές πίεσης αιθανόλης (20-60 Torr), ο υπολογισμός αυτών των παραμέτρων δεν είναι δυνατός, καθώς το ολοκλήρωμα της έντασης φωταύγειας I δε σταθεροποιείται, μετά την εισαγωγή του αερίου στον θάλαμο (διάγραμμα 5.3.1α, β). Παρόλα αυτά, από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στις υψηλές τιμές πίεσης, προκύπτει ότι η απόκριση του υλικού εξελίσσεται σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση εκδηλώνεται με την απότομη αύξηση της έντασης φωταύγειας διάρκειας 30-50 s, αμέσως μετά την εισαγωγή της αιθανόλης (διάγραμμα 5.3.1α, β) και ακολουθείται από μία δεύτερη πιο αργή φάση, η οποία παρουσιάζει τάση για κορεσμό του σήματος. Όμως στη χρονική διάρκεια της έκθεσης, 13 λεπτά, η I εξακολουθεί να έχει ανοδική τάση, ένδειξη ότι χρόνος αυτός εκφράζει το χρόνο διάχυσης της αιθανόλης στο θάλαμο ή αδυναμία αποκατάστασης ισορροπίας.

Όμοια, μόλις καθαρός αέρας εισαχθεί ξανά στο θάλαμο, η μειούμενη με γρήγορο ρυθμό εκπομπή (της τάξεως 100 s), ακολουθείται από μια αρκετά αργή φάση ανάκαμψης, στην οποία δεν ανακτάται η αρχική τιμή έντασης φωταύγειας, ακόμα και 15 λεπτά αργότερα από τη στιγμή που ο ατμοσφαιρικός αέρας εισέρχεται στον πειραματικό θάλαμο. Όπως συζητήθηκε παραπάνω, η συμπεριφορά αυτή αποτελεί ένδειξη ότι κατά την έκθεση στον

ατμοσφαιρικό αέρα, η υψηλή συγκέντρωση μορίων αιθανόλης ή και η παρουσία του πολυμερικού υλικού PDMS εμποδίζουν την απελευθέρωση κέντρων προσρόφησης των νανοσωματιδίων ZnO που έχουν δεσμευτεί με μόρια αιθανόλης.



Εικόνα 5.3.3: (α): Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο (συνεχής γραμμή) δείγματος ZnO/PDMS (40% w/w) κατά την έκθεση σε περιβάλλον με πίεση 0.6 Torr αιθανόλης, ανά περιόδους των 2s συνολικής διάρκειας 130 min. Κάθε σημείο της καμπύλης αντιστοιχεί στο ολοκλήρωμα της έντασης φωταύγειας από 15 φάσματα, με το λέιζερ να λειτουργεί στα 8 Hz. Τα σημεία έχουν υποστεί εξομάλυνση (smoothing) με τη μέθοδο FFT Filter και 10% ποσοστό αποκοπής. Η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει τις μετρήσεις του εμπορικού αισθητήρα (δεξιός άξονας). (β) 2^{ος} (γ), (δ) 3^{ος} και (ε), (ζ) 4^{ος} κύκλος του (α). Στα (δ) και (ζ) το σύνολο των σημείων αντιστοιχεί σε προσαρμογή sigmoidal της καμπύλης έντασης εκπομπής I. Με t_r και t_f παριστάνονται οι χρόνοι απόκρισης και αποκατάστασης, αντίστοιχα, του συστήματος ZnO/PDMS, ενώ με $t_{r,c}$ και $t_{f,c}$, οι αντίστοιχοι χρόνοι για τον εμπορικό αισθητήρα.

Στο εύρος χαμηλότερων τιμών πίεσης, 0.4-3.5 Torr, η συγκέντρωση αιθανόλης στο θάλαμο και η ένταση φωταύγειας σταθεροποιούνται, οπότε γίνεται δυνατή η διεξοδικότερη μελέτη της χρονικής απόκρισης του υλικού. Στο διάγραμμα της εικόνας 5.3.3 παρουσιάζεται η μεταβολή στη φωταύγεια ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης, σε περιβάλλον με πίεση 0.6 Torr ατμών αιθανόλης, για το υλικό μελέτης (εικόνα 5.3.3, συνεχής γραμμή). Από το

διάγραμμα αυτό (εικόνα 5.3.3α,β,γ,ε) προκύπτει ότι ο χρόνος απόκρισης (t_r) και ο χρόνος αποκατάστασης (t_f) του συστήματος ZnO/PDMS είναι 50 s. Η τιμή αυτή είναι ενδεικτική, καθώς εμπεριέχει και το απαιτούμενο χρονικό διάστημα για τη διάχυση των ατμών αιθανόλης στο θάλαμο μετρήσεων.

Αξίζει να παρατηρήσει κανείς ότι, η μεταβολή της εκπομπής ακολουθεί τη μεταβολή στην ατμόσφαιρα που καταγράφεται από τον εμπορικό αισθητήρα που είναι εγκατεστημένος στο θάλαμο (διακεκομμένη γραμμή). Επίσης, σε όλους τους κύκλους, ο χρόνος απόκρισης του συστήματος ZnO/PDMS είναι συγκρίσιμος με τον αντίστοιχο χρόνο απόκρισης ($t_{r,c}$) του εμπορικού-τύπου αντίστασης-αισθητήρα (50 έναντι 100 ή 60 s). Για λόγους ευκρίνειας, αυτό παρουσιάζεται στα επιμηκυμένα χρονικά διαγράμματα της εικόνας 5.3.3δ και 5.3.3ζ.

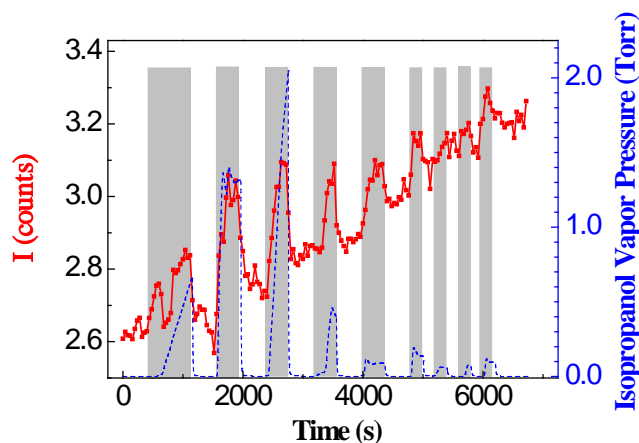
Αντίθετα, ο χρόνος αποκατάστασης του συστήματος ανίχνευσης ZnO/PDMS είναι συνεχώς μεγαλύτερος από το χρόνο αποκατάστασης ($t_{f,c}$) του εμπορικού αισθητήρα. Η παρατήρηση αυτή πιθανότατα συνδέεται με την ύπαρξη του πολυμερούς, το οποίο δυσχεραίνει την αποβολή των μορίων αιθανόλης από την επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO.

5.3.4 Επιλεκτικότητα

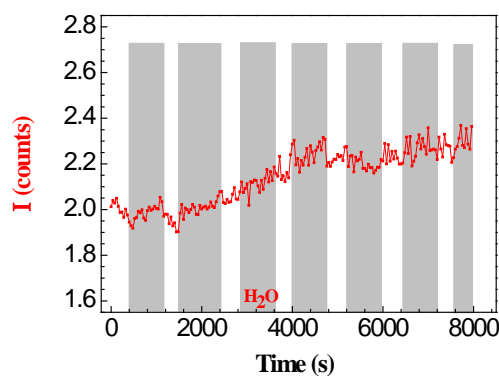
Τα υβρίδια με περιεκτικότητα 40% w/w σε ZnO εξετάστηκαν περαιτέρω, ως προς την ικανότητα ανίχνευσης άλλων αερίων. Για τη μελέτη αυτή επιλέχθηκαν η ισοπροπυλική αλκοόλη και οι υδρατμοί. Όπως αναμενόταν, από τον αναγωγικό της χαρακτήρα, η ένταση εκπομπής αυξάνεται κατά την έκθεση σε ατμούς ισοπροπανόλης. Η ποσοστιαία αύξηση του ολοκληρώματος της έντασης I , λαμβάνει τιμές που κυμαίνονται από 6 έως 15% εξαρτώμενη από την συγκέντρωση της ισοπροπανόλης (εικόνα 5.3.4). Αν και είναι δύσκολο να συγκριθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις δύο αλκοόλες, σε πρώτη προσέγγιση φαίνεται ότι το υλικό έχει παρόμοια απόκριση στην ανίχνευση ίδιας συγκέντρωσης ισοπροπανόλης. Για συγκεντρώσεις σε αιθυλική αλκοόλη της τάξεως 2 Torr η απόκριση είναι 140 s (εικόνα 5.3.1γ) ενώ για την ισοπροπανόλη είναι περίπου 200 s (εικόνα 5.3.4, τρίτος κύκλος).

Οι υδρατμοί (H_2O) είναι συνηθισμένο συστατικό του περιβάλλοντος αέρα και μια από τις πιο παρεμποδίζουσες ουσίες στην τεχνολογία των αισθητήρων αερίων. Η μειωμένη ευαισθησία σε υδρατμούς αποτελεί χαρακτηριστικό λειτουργικών αισθητήρων αερίων. Για το λόγο αυτό διερευνήθηκε η δυνατότητα ανίχνευσης υδρατμών από το υβρίδιο 40% w/w ZnO/PDMS, οι οποίοι εισήχθησαν στο θάλαμο μετρήσεων χρησιμοποιώντας το σύστημα bubbler που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ανίχνευσης αλκοολών. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.3.5, ανιχνεύσιμη μεταβολή στην ένταση της φωταύγειας δεν παρατηρήθηκε για τιμές ροής αέρα έως 1.0 L/min. Παρόλα αυτά, διακρίνεται μια ασθενής, ομαλή αύξηση που αντιστοιχεί σε μεταβολή τάξεως 10%, στην ένταση I φωταύγειας, στη διάρκεια των 130 λεπτών των μετρήσεων, για τιμές ροής αέρα 0.025-0.1 L/min. Η αύξηση αυτή αποδίδεται

πιθανότατα στην αργή, μη αντιστρέψιμη εισρόφιση μορίων νερού στην επιφάνεια των νανοδοματιδίων ZnO. Συνολικά, οι μετρήσεις υποδεικνύουν ότι η επίδραση της υγρασίας στην απόκριση της φωταύγειας των υβριδίων ZnO είναι αμελητέα.



Εικόνα 5.3.4: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, δείγματος ZnO/PDMS περιεκτικότητας 40% w/w σε ZnO κατά την έκθεση σε περιβάλλον ισοπροπανόλης με συγκέντρωση 2.0- 0.1Torr, σε θερμοκρασία δωματίου.

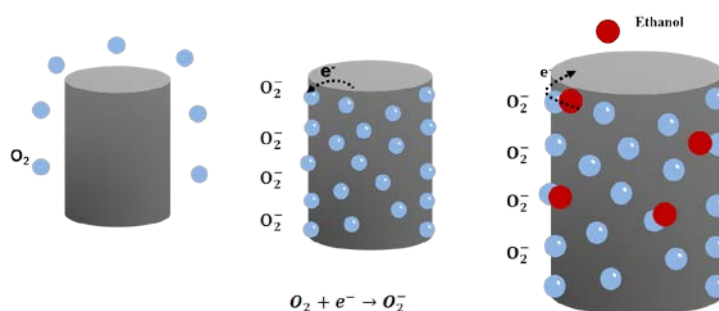


Εικόνα 5.3.5: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, δείγματος ZnO/PDMS περιεκτικότητας 40% w/w σε ZnO κατά την έκθεση σε ροή εμπλουτισμένου αέρα με υδρατμούς, σε θερμοκρασία δωματίου.

5.4 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΙΣΘΗΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕΣΩ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ ΤΟΥ ZnO/PDMS

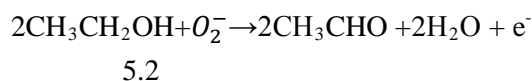
Στα πειράματα ανίχνευσης αιθανόλης που περιγράφονται στις ενότητες 3.2, 4.3 και 5.3, παράμετρο αίσθησης αποτελεί η αύξηση της έντασης φωταύγειας των οπτικά αντλούμενων νανο-ράβδων και -σωματιδίων ZnO.

Σύμφωνα με το μοντέλο ionosorption (ενότητα 3.2.1), οι μεταβολές φωταύγειας είναι αποτέλεσμα οξειδοαναγωγικών διεργασιών που συμβαίνουν μεταξύ του υλικού αίσθησης και του υπό ανίχνευση αερίου. Συγκεκριμένα, όταν ημιαγωγικό υλικό τύπου n όπως το ZnO εκτίθεται στον αέρα, στην επιφάνεια του προσροφάται μοριακό οξυγόνο, το οποίο έλκει ηλεκτρόνια από το υλικό προς σχηματισμό ιόντων O_2^- ή O^- ανάλογα με τη θερμοκρασία (υπόθεση 1). Κατά την έκθεση σε αναγωγικό αέριο, όπως η αιθανόλη, τα μόρια της αντιδρούν με τα ιόντα O_2^- και τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια ελευθερώνονται προς το υλικό, με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας (υπόθεση 2).



Εικόνα 5.4.1: Σχηματική εικόνα του παραδεκτού μηχανισμού που περιγράφει την αύξηση εκπομπής φωταύγειας του ZnO παρουσία ατμών αιθανόλης.

Επιπρόσθετα στην υπάρχουσα βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι επιπλέον φορείς προέρχονται από την αντίδραση μεταξύ του οξυγόνου O_2^- , που ευρίσκεται στην επιφάνεια των νανοδομών ZnO και των μορίων της αιθανόλης:



Για την διερεύνηση της ορθότητας αυτών των υποθέσεων, οι οποίες απεικονίζονται σχηματικά στην εικόνα 5.4.1, πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική μελέτη της εκπομπής φωταύγειας σε περιβάλλον:

- ατμοσφαιρικού αέρα και αζώτου (N_2) και
- ατμών αιθανόλης σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος ατμοσφαιρικού αέρα και N_2

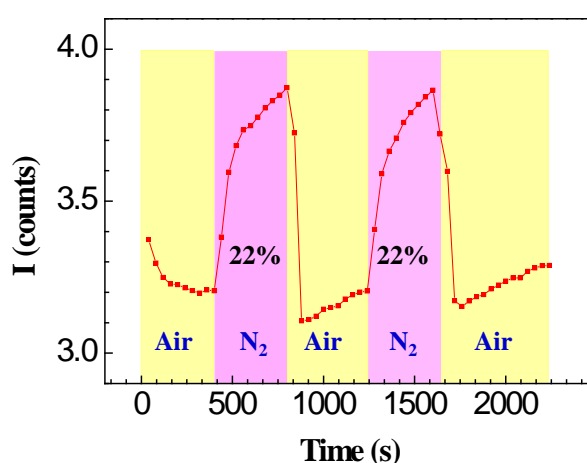
τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στη συνέχεια.

5.4.1 Εκπομπή φωταύγειας σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και αζώτου (N_2)

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στο θάλαμο μετρήσεων (ενότητα 6.5.1), όπου διοχετεύεται διαδοχικά ατμοσφαιρικός αέρας και αζώτο με ροή 50 L/min και 40 L/min, αντίστοιχα.

Η πυκνότητα ενέργειας στο δείγμα εξέτασης είναι 4.5 mJ/cm^2 . Τα φάσματα είναι συλλογή δεδομένων που προκύπτουν από 100 παλμούς, με το λέιζερ να λειτουργεί σε ρυθμό επανάληψης 6 Hz. Τα φάσματα λαμβάνονται σε σταθερές χρονικές περιόδους των 40 sec, από τα οποία υπολογίζεται το ολοκλήρωμα της έντασης εκπομπής $I = \int I(\lambda)d\lambda$.

Στο διάγραμμα 5.4.1 παριστάνεται γραφικά το ολοκλήρωμα της εκπομπής I , σε σχέση με το χρόνο, για τα υβρίδια ZnO/PDMS με περιεκτικότητα 40% w/w, κατά την έκθεση σε ατμόσφαιρα αέρα και αζώτου. Τα χρονικά διαστήματα έκθεσης σε N_2 παρουσιάζονται με διαφορετική σκίαση, όπου σημειώνεται το ποσοστό αύξησης του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής για κάθε κύκλο (% ΔI).



Εικόνα 5.4.2: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, κατά τη διαδοχική έκθεση, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και N_2 , δειγμάτων ZnO/PDMS με περιεκτικότητα 40% w/w σε ZnO. Στις περιοχές που αντιστοιχούν στην έκθεση σε N_2 , σημειώνεται η επί τοις εκατό μεταβολή της φωταύγειας, σε κάθε κύκλο.

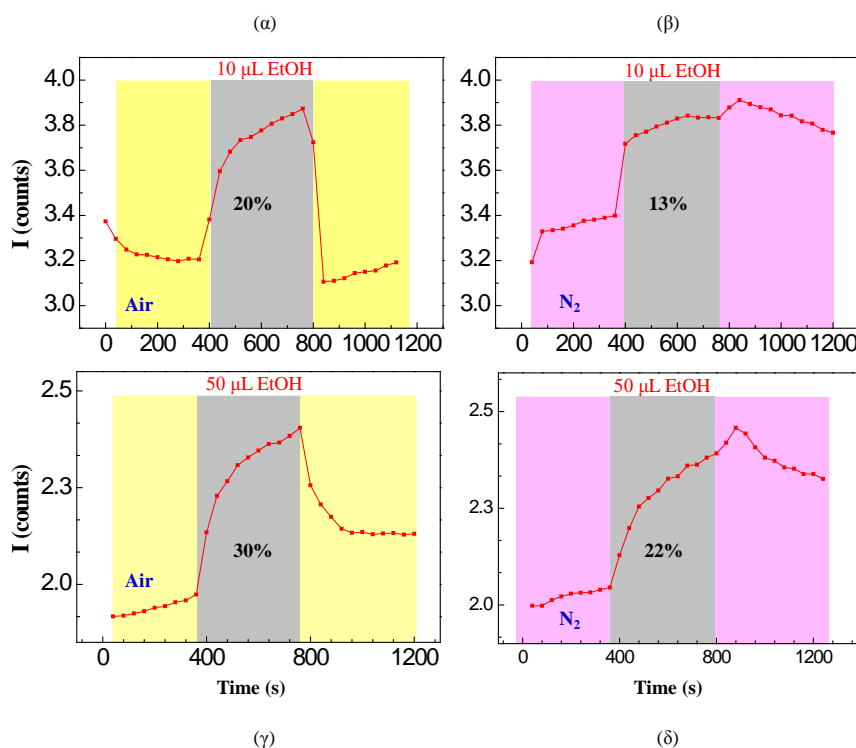
Από το διάγραμμα 5.4.2, γίνεται φανερό ότι η έντασης φωταύγειας αυξάνει επαναλήψιμα για κάθε έκθεση σε περιβάλλον αζώτου. Το υλικό αντιδρά άμεσα στη παρουσία N_2 , κάτι που εκφράζεται με μεταβολή στη ένταση φωταύγειας σε ποσοστό περίπου 22% κατά την έκθεση σε κάθε κύκλο. Αντιστρόφως, η εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα έχει ως συνέπεια την ταχεία μείωση της έντασης, υποδηλώνοντας την άντληση ηλεκτρονίων από το ZnO που υποστηρίζεται από την υπόθεση 1.

5.4.2 Ανίχνευση αιθανόλης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και αζώτου (N_2)

Αντικείμενο της μελέτης αυτής, αποτελεί η συμπεριφορά της εκπομπής φωταύγειας των υβριδίων ZnO/PDMS, παρουσία ατμών αιθανόλης, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και N_2 , με στόχο τη διερεύνηση της ορθότητας της δεύτερης υπόθεσης που αφορά στο μηχανισμό αίσθησης.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο θάλαμο που περιγράφεται στην ενότητα 6.5.1, η αιθανόλη εισάγεται σε υγρή μορφή (10 ή 50 μ L) μέσω ογκομετρικού σιφωνίου, παρουσία αέρα ή αζώτου. Η απομάκρυνση των ατμών αιθανόλης πραγματοποιείται με βαθμιαία εξάτμιση, που επιταχύνεται μέσω ατμοσφαιρικού αέρα ή αζώτου ο οποίος διοχετεύεται στο θάλαμο, με ροή 50 L/min και 40 L/min αντίστοιχα.

Στα διαγράμματα 5.4.3 παρουσιάζονται η μεταβολή της έντασης φωταύγειας παρουσία ατμών αιθανόλης (γκρι σκίαση) που αντιστοιχεί σε εξάτμιση ποσότητας 10 και 50 μ L σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (5.4.3α και γ) και N_2 (5.4.3β και δ). Από τα διαγράμματα αυτά γίνεται φανερό ότι παρουσία ατμών αιθανόλης, συνοδεύεται σε όλες τις περιπτώσεις από αύξηση της έντασης εκπομπής, αλλά λιγότερο έντονα στο περιβάλλον αζώτου. Συγκεκριμένα, η έκθεση σε 10 μ L αιθανόλης, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση εκπομπής κατά 20 και 13%, όταν η εισαγωγή γίνεται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και N_2 αντίστοιχα (διάγραμμα 5.4.3α και 5.4.3β). Όμοια, η έκθεση σε 50 μ L αιθανόλης, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και N_2 , οδηγεί σε αύξηση εκπομπής κατά 30 και 22% (διαγράμματα 5.4.3γ και δ).



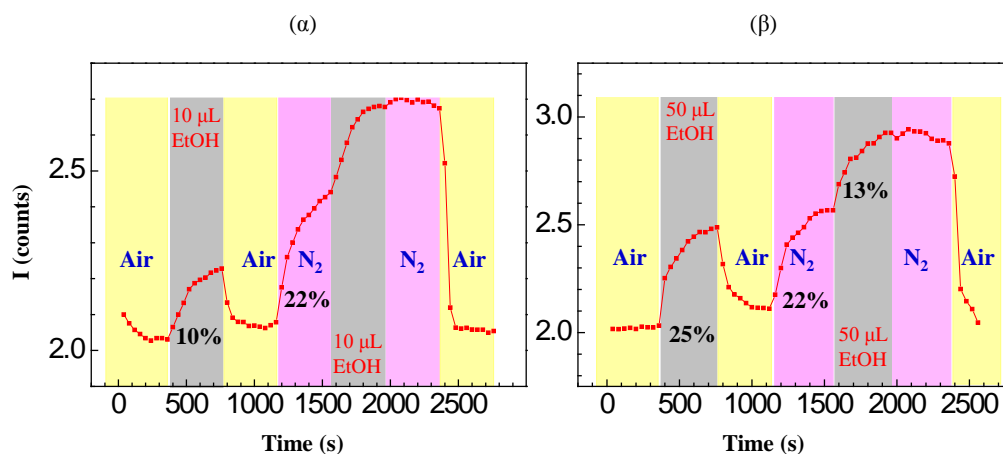
Εικόνα 5.4.3: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, δείγματος ZnO/PDMS περιεκτικότητας 40% w/w σε ZnO, κατά τη διαδοχική έκθεση σε περιβάλλον ατμών αιθανόλης που αντιστοιχεί σε εξάτμιση διαφορετικής ποσότητας: (α) (β) 10 μ L, (γ) (δ) 50 μ L σε περιβάλλον:

(α) (γ) ατμοσφαιρικού αέρα και (β) (δ) N_2 .

Στις περιοχές που αντιστοιχούν στην έκθεση σε αιθανόλη (γκρι σκίαση), σημειώνεται η επί τοις εκατό μεταβολή της φωταύγειας.

Η υπόθεση 2, η οποία θεωρεί ότι η αύξηση της αγωγιμότητας-φωταύγειας είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης 5.2, δικαιολογεί την παρατηρούμενη αύξηση της φωταύγειας παρουσία αιθανόλης σε ατμοσφαιρικό αέρα, όχι όμως σε περιβάλλον N_2 . Ενδεχομένως η αύξηση έντασης εκπομπής σε περιβάλλον αζώτου, να υπονοεί ότι η αιθανόλη δεν προσροφάται στο O_2^- (αντίδραση 5.2), αλλά σε γειτονική περιοχή του ZnO (υπολογισμοί abinitio υποδεικνύουν ότι η πρόσρψη της αιθανόλης γίνεται σε άτομο Zn), ή ότι στις περιπτώσεως 5.4.3β και δ, υπάρχει οξυγόνο σε ποσοστό που επιτρέπει την αντίδραση με την αιθανόλη.

Διαφορετική συμπεριφορά καταγράφεται επίσης κατά την απομάκρυνση της αιθανόλης. Όταν αυτή πραγματοποιείται με ατμοσφαιρικό αέρα (διάγραμμα 5.4.3α και γ), η ένταση εκπομπής μειώνεται με πολύ εντονότερο ρυθμό προσεγγίζοντας την αρχική της τιμή, ενώ όταν η αιθανόλη απομακρύνεται μέσω εξάτμισης με N_2 (διάγραμμα 5.4.3β και δ), η ένταση δεν επιστρέφει στην αρχική της τιμή, στο χρονικό διάστημα έξι λεπτών περίπου.



Εικόνα 5.4.4: Μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε σχέση με το χρόνο, δείγματος ZnO/PDMS περιεκτικότητας 40% w/w σε ZnO, κατά τη διαδοχική έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, N_2 και ατμών αιθανόλης που αντιστοιχεί σε εξάτμιση: (α) 10 μ L (β) 50 μ L.

Παρόμοιες παρατηρήσεις ισχύουν κατά την έκθεση σε ατμούς αιθανόλης η οποία εισάγεται και απομακρύνεται διαδοχικά σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και N_2 (εικόνα 5.4.4).

5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Νανούβριδικά συστήματα ZnO/PDMS εξετάστηκαν ως αισθητήρια στοιχεία για την ανίχνευση ατμών αιθανόλης. Η ευαίσθητη στην παρουσία αερίων φωταύγεια του ZnO, σε συνδυασμό με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του PDMS, αποτέλεσαν το κίνητρο αυτής της μελέτης, με στόχο την εφαρμογή του συστήματος ZnO/PDMS ως οπτικός αισθητήρας αιθανόλης.

Αύξηση της εκπεμπόμενης φωταύγειας παρατηρήθηκε από συστήματα με διαφορετική περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια ZnO (10, 40, 70% w/w) και διαπιστώθηκε ότι τα υβρίδια με περιεκτικότητα 40% w/w σε ZnO διαθέτουν μεγαλύτερη ευαισθησία στις μεταβολές του περιβάλλοντος τους.

Τα χαρακτηριστικά αίσθησης του υλικού ZnO/PDMS με περιεκτικότητα 40% w/w μελετήθηκαν περαιτέρω και διαπιστώθηκε δυνατότητα αίσθησης για επίπεδα πίεσης ατμών αιθανόλης από 60 έως 0.4 Torr (500 ppm). Στο όριο ανίχνευσης (0.4 Torr), ο χρόνος απόκρισης και ο χρόνος αποκατάστασης είναι περίπου 50 s. Η παρουσία του πολυμερούς δυσχεραίνει την αποβολή μορίων αιθανόλης από το σύστημα κατά την έκθεση στον αέρα, με αποτέλεσμα ο χρόνος αποκατάστασης να αυξάνεται με τη συγκέντρωση αιθανόλης.

Αύξηση στην εκπομπή φωταύγειας παρατηρήθηκε κατά την ανίχνευση ισοπροπανόλης, ενώ δεν καταγράφεται μεταβολή στην εκπομπή φωταύγειας παρουσία υδρατμών (H₂O). Η μελέτη αυτή αναδεικνύει, την δυνατότητα εφαρμογής του συστήματος ZnO/PDMS σε οπτικές διατάξεις που χρησιμοποιούν την εκπομπή φωταύγειας για την ανίχνευση αερίων.

Αναφορικά με τον μηχανισμό ανίχνευσης, επιβεβαιώνεται η αντίδραση του οξυγόνου με το ZnO, προκύπτουν όμως απορίες που απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση και σχετίζονται με τις επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ αιθανόλης και ZnO, την μεταγωγή αυτών σε μεταβολές φωταύγειας καθώς και το ρόλο του οξυγόνου και τη δυνατότητα αίσθησης απουσία αυτού.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. M.V. Chandak, Y.S. Lin, R.J. Higgins, "Sorption and diffusion of volatile organic compounds in polydimethylsiloxane membranes," J Appl. Polym. Sci. 67 (1998) 165-175.
2. I. Pinnau, Z. He, "Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation," J. Membr. Sci. 244 (2004) 227-233.
3. T.C. Damen, S.P.S. Parto, B. Tell, "Raman effect in Zinc oxide," Phys. Rev. 142 (1966) 570-574.
4. D. Anglos, A. Stassinopoulos, R.N. Das, G. Zacharakis, M. Psyllaki, R. Jakubiak, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, S.H. Anastasiadis, "Random laser action in organic-inorganic nanocomposites," J. Opt. Soc. Am. B (2004) 208-213.
5. C. Baratto, S. Todros, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, S. Lettieri, L. Santamariac, P. Maddalena, "Luminescence response of ZnO nanowires to gas adsorption," Sens. Actuat. B 140 (2009) 461-466.
6. S. Lettieri, A. Setaro, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri and P. Maddalena, "On the mechanism of photoluminescence quenching in tin dioxide nanowires by NO₂ adsorption," New J. Phys. 10 (2008) 043013.

7. D. Valerini, A. Cretì, A.P. Caricato, M. Lomascolo, R. Rella, M. Martino, "Optical gas sensing through nanostructured ZnO films with different morphologies," *Sens. Actuat. B* 145 (2010) 167-173.
8. Y.-M. Sun, J. Chen, "Sorption/desorption properties of ethanol, toluene and xylene in poly (dimethylsiloxane) membranes," *J Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 1797-1804.
9. P.W. Atkins, "Φυσικοχημεία," Τόμος III, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 2001
10. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, G. Sberveglieri, "Single crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor," *J. Phys. D* 40 (2007) 7255-9.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Πειραματικές τεχνικές

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται σε λεπτομέρεια οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο των πειραμάτων και οι μέθοδοι ανάπτυξης υλικών, χαρακτηρισμού και μετρήσεων. Συγκεκριμένα περιγράφονται:

- Οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή μεταλλικών επιστρώσεων (Zn) σε μορφή υμενίου ή μικροσυτοιχιών.
- Η χημική διαδικασία για την ανάπτυξη επιστρώσεων νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα μεταλλικού Zn.
- Οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό της δομής, της μορφολογίας και των οπτικών ιδιοτήτων των παραγόμενων επιστρώσεων.
- Η διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις φωταύγειας, σε οπτικά αντλούμενες νανοράβδους ZnO, υπό συνθήκες μεταβαλλόμενης σύστασης της ατμόσφαιρας παρουσία ατμών αιθανόλης.

6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

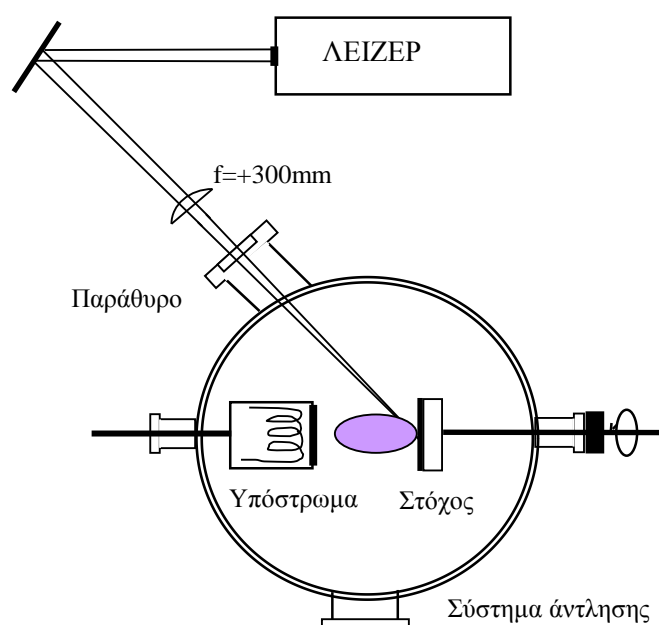
6.1.1 Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition-PLD)

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων μεταλλικού Zn είναι η φωτοαποδόμηση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition-PLD). Κατά την τεχνική αυτή στερεός στόχος που βρίσκεται στο κενό ή σε χαμηλή πίεση περιβάλλοντος αερίου ακτινοβολείται από παλμικό λέιζερ. Η ακτινοβολήση προκαλεί θέρμανση, τήξη, εξάτμιση του υλικού του στόχου, παράγοντας πλάσμα που συνίσταται από νέφος σωματιδίων μεγάλης κινητικής ενέργειας. Τα σωματίδια αυτά είναι ιόντα, ουδέτερα άτομα, μόρια και συσσωματώματα, ταξιδεύουν στο κενό και επικάθονται στο υπόστρωμα, το οποίο είναι τοποθετημένο παράλληλα προς το στόχο, δημιουργώντας έτσι ένα επιφανειακό στρώμα [1].

Η βασική πειραματική διάταξη φαίνεται στο σχήμα 6.1.1 και αποτελείται από δύο βασικά στοιχεία, την πηγή λέιζερ και τον θάλαμο εναπόθεσης, καθώς και συμπληρωματικό εξοπλισμό.

I. Πηγές λέιζερ

Στα πειράματα που περιγράφονται σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα λέιζερ KrF excimer laser LPX 200 Lambda Physik που εκπέμπει στα 248 nm μήκος κύματος. Η ενέργεια παλμού παίρνει τιμές μεταξύ 200 και 600 mJ, σε αντίστοιχα δυναμικά εκφόρτισης 18 και 24 kV. Το χρονικό εύρος του παλμού στο μισό της μέγιστης έντασης (FWHM) είναι 30 ns. Οι διαστάσεις της δέσμης είναι $25 \times 10 \text{ mm}^2$ με τη χωρική κατανομή της δέσμης να είναι “top hat” κατά μήκος του οριζόντιου άξονα και Gaussian κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα.



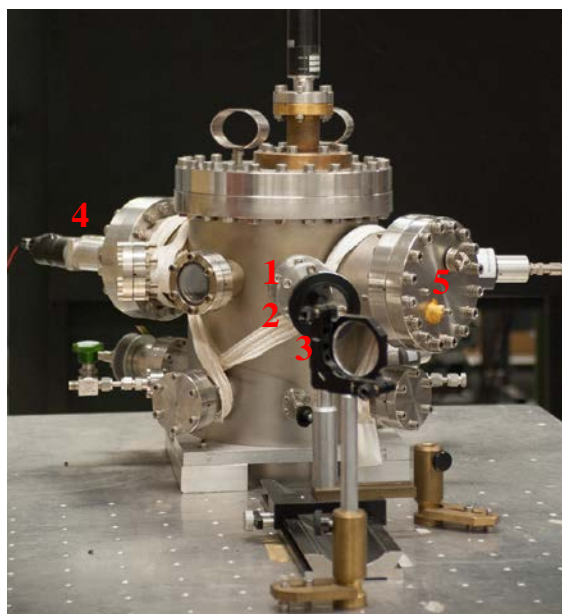
Εικόνα 6.1.1: Πειραματική διάταξη της τεχνικής εναπόθεσης με παλμικό λέιζερ (PLD).

II. Θάλαμος εναποθέσεων

Ο θάλαμος κενού είναι ο χώρος στον οποίο λαμβάνει χώρα η εναπόθεση και περιέχει κατάλληλους υποδοχείς για το στόχο και για το υπόστρωμα, καθώς και κατάλληλα διαγνωστικά και ηλεκτρικές συνδέσεις. Είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, έχει κυλινδρική γεωμετρία, με διάμετρο 300 mm και ύψος 200 mm (εικόνα 6.1.2). Διαθέτει στα πλευρικά του τοιχώματα ένα παράθυρο εισόδου της δέσμης λέιζερ και κατάλληλες φλάντζες για τη σύνδεση του συστήματος περιστροφής του στόχου, του θερμαντικού στοιχείου για τη θέρμανση του υποστρώματος, τη ροή αερίων, τις αντλίες κενού και τα όργανα μέτρησης κενού.

Το σύστημα κενού περιλαμβάνει μία μηχανική αντλία, αντλητικής ικανότητας 10^{-2} mbar και μία περιστροφική αντλία (turbo-molecular) αντλητικής ικανότητας 10^{-6} mbar. Η πίεση στο θάλαμο μετράται με μετρητές Pirani και Penning και κυμαίνεται από $5 \cdot 10^{-5}$ mbar στην περίπτωση κενού, έως $5 \cdot 10^{-3}$ mbar στις περιπτώσεις εισαγωγής αερίου.

Κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης, η δέσμη από το λέιζερ εισέρχεται στο θάλαμο από το παράθυρο 1 της εικόνας 6.1.2. Μεταξύ της εξόδου του λέιζερ και της εισόδου του θαλάμου εναποθέσεων παρεμβάλλονται κάτοπτρα με κατάλληλη διηλεκτρική επίστρωση για την καθοδήγηση της δέσμης του λέιζερ. Η δέσμη εστιάζεται στην επιφάνεια του στόχου με τη χρήση ενός επιπεδόκυρτου σφαιρικού φακού με εστιακή απόσταση $f = +300$ mm και διάμετρο 50 mm, τοποθετημένου εξωτερικά του θαλάμου εναπόθεσης. Η τιμή της γωνίας μεταξύ της δέσμης του λέιζερ και του επιπέδου της επιφάνειας του στόχου επιλέγεται έτσι ώστε να μην παρεμποδίζεται η δέσμη από την παρουσία του υποστρώματος. Στο σύστημα εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε, η γωνία πρόσπτωσης στην επιφάνεια του στόχου ήταν 45° , η οποία και αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως η καταλληλότερη.



Εικόνα 6.1.2: Φωτογραφία θαλάμου κενού που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο PLD. 1: Παράθυρο εισόδου δέσμης λέιζερ 2: φακός 3: κάτοπτρο 4: μοτέρ περιστροφής στόχου 5: υποδοχέας υποστρώματος.

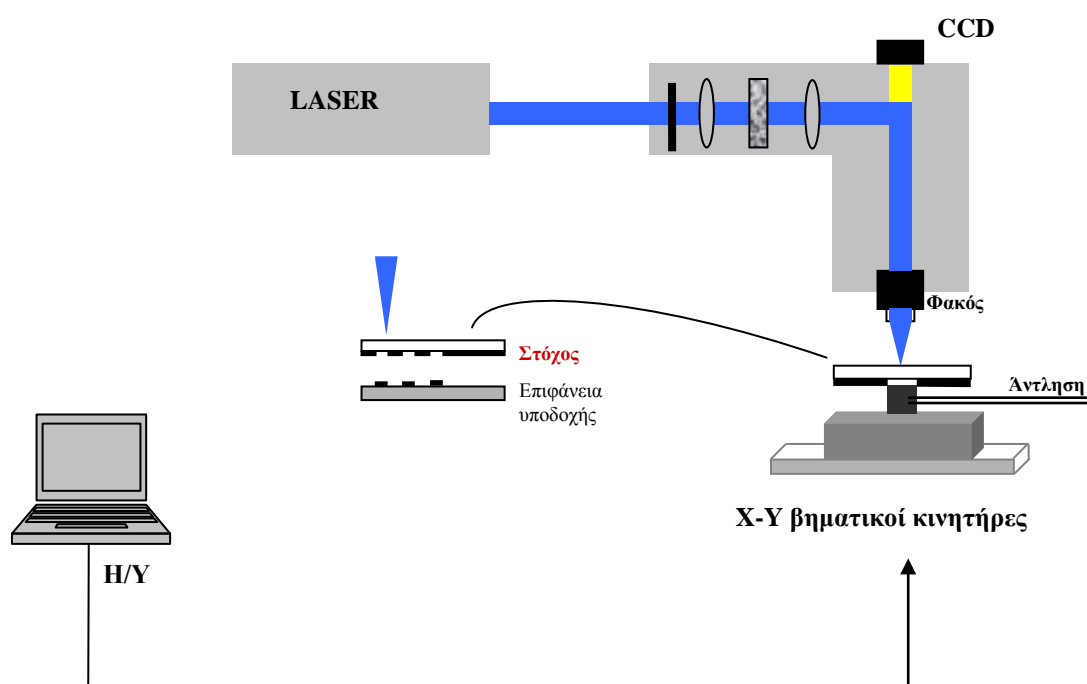
Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, ο στόχος περιστρέφεται στο εσωτερικό του θαλάμου, χρησιμοποιώντας κινητήρα κατάλληλο για λειτουργία σε κενό αέρος. Η κίνηση αυτή αποτρέπει την ανομοιόμορφη καταπόνηση του στόχου, όπως επίσης και τον σχηματισμό κρατήρα. Το υπόστρωμα τοποθετείται στον υποδοχέα με τη βοήθεια ελαστικών ακίδων, ώστε να συλλέγει το μέγιστο νέφος των σωματιδίων. Αφού η μέγιστη συγκέντρωση του νέφους των σωματιδίων εκτοξεύεται με διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του στόχου (άξονας εναπόθεσης), ανεξάρτητα από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης λέιζερ, οι υψηλότεροι

ρυθμοί εναπόθεσης επιτυγχάνονται εάν το κέντρο του υποστρώματος βρίσκεται στον άξονα εναπόθεσης. Ο υποδοχέας του υποστρώματος (5, εικόνα 6.1.2) επιτρέπει την ρύθμιση της απόστασης στόχου υποστρώματος. Για τις εναποθέσεις σε οπτικές ίνες έχει κατασκευαστεί ειδικός υποδοχέας σχήματος “Π”, ο οποίος επιτρέπει την ταυτόχρονη τοποθέτηση έξι (6) δειγμάτων σε κατακόρυφο, ως προς τη δέσμη λέιζερ, επίπεδο, σε απόσταση 2 mm μεταξύ τους. Για την αποφυγή θρυμματισμού, οι οπτικές ίνες συγκρατούνται στον υποδοχέα με τη βοήθεια κατάλληλης για συνθήκες κενού κολλητικής ταινίας.

6.1.2 Πειραματική διάταξη για την ανάπτυξη μικροσυτοιχιών

Για την παραγωγή των μεταλλικών μικροσυτοιχιών, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απευθείας μεταφοράς με λέιζερ (Laser Induced Forward Transfer-LIFT).

Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο σχήμα 6.1.2 και αποτελείται από την πηγή λέιζερ, τον θάλαμο εναπόθεσης, κάτοπτρα με κατάλληλη διηλεκτρική επίστρωση για την καθοδήγηση της δέσμης λέιζερ και ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος ελέγχει την πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 6.1.2: Πειραματική διάταξη της τεχνικής απευθείας μεταφοράς με λέιζερ (LIFT).

Συγκεκριμένα, η δέσμη λέιζερ οδηγείται και προβάλλεται στο υλικό-στόχο με τη χρήση κατόπτρων και αντικειμενικού φακού (Ealing, Reflective Objective, 25-0514, x25). Η ενέργεια του λέιζερ μπορεί να ρυθμιστεί με την βοήθεια οπτικής διάταξης μείωσης ενέργειας, ώστε να επιτυγχάνονται κατάλληλες τιμές πυκνότητας ενέργειας στην διεπιφάνεια φορέα-στόχου, για τη αποφυγή καταστροφής ή διασποράς του υλικού. Το σχήμα και οι διαστάσεις

της δέσμης λέιζερ πάνω στο υλικό-στόχο ρυθμίζονται μέσω μεταβλητού διαφράγματος ορθογώνιου σχήματος και διαστάσεων 5×5 έως $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, έτσι ώστε κάθε φορά να εκτίθεται συγκεκριμένο τμήμα του στόχου, και να μεταφέρεται μία καθορισμένη και ακριβής ποσότητα υλικού πάνω στο υπόστρωμα.

Το σύστημα στόχου-υποδοχέα τοποθετείται σε θάλαμο κενού, μικρών διαστάσεων (παράγραφος 6.1.2.Π), ο οποίος αντλείται με τη βοήθεια μηχανικής αντλίας σε πίεση 10^{-2} mbar και η απόσταση μεταξύ τους ρυθμίζεται από 1 έως 250 μm . Ο μικροσκοπικός θάλαμος κενού τοποθετείται σε σύστημα βηματικών κινητήρων x-y που ελέγχονται από ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος παρέχει σήμα σκανδαλισμού (trigger) για την ενεργοποίηση του λέιζερ, επιτρέποντας μέγιστη κίνηση $25 \times 25 \text{mm}^2$ με βήμα 1.25 μm .

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μεταφοράς, η περιοχή ακτινοβολήσης παρακολουθείται μέσω απεικονιστικού συστήματος που περιλαμβάνει κάμερα και οπτικό μικροσκόπιο.

I. Πηγές λέιζερ

Femtosecond λέιζερ διηγεμένων διμερών KrF ($\lambda = 248 \text{nm}$, $\tau = 450 \text{fs}$)

Το σύστημα λέιζερ εκπομπής υπερβραχέων παλμών αποτελείται από ένα διαμορφωμένο excimer λέιζερ EMG 150 δύο κοιλοτήτων και μια μονάδα λέιζερ χρωστικών με υπερβραχεία διάρκεια παλμού. Η έξοδος της πρώτης κοιλότητας λέιζερ, XeCl ($\lambda = 308 \text{nm}$) χρησιμοποιείται για την άντληση ενός συστήματος λέιζερ χρωστικών, το οποίο παρέχει παλμική ακτινοβολία σε μήκος κύματος 496 nm με διάρκεια 450 fs η συχνότητα της οποίας διπλασιάζεται με τη βοήθεια ενός μη γραμμικού κρυστάλλου (Beta Barium Borate-BBO). Οι διπλάσιες συχνότητας (248 nm) παλμοί ενισχύονται μετά από τριπλό πέρασμα στη δεύτερη κοιλότητα λέιζερ με μίγμα KrF, παρέχοντας παλμούς με μήκος κύματος 248 nm και ενέργεια περίπου 15 mJ. Η χρονική διάρκεια είναι 450 fs.

Λέιζερ Ti:Sapphire

Στο λέιζερ αυτό, ιόντα τιτανίου (Ti^{3+}) αντικαθιστούν μερικά άτομα Al στο πλέγμα του κρυστάλλου ζαφειρίου (Al_2O_3), σε περιεκτικότητα 0.1% w/w, δημιουργώντας το ενεργό υλικό $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$. Δράση λέιζερ λαμβάνει χώρα από τα κατώτερα δονητικά επίπεδα της κατάστασης ${}^2\text{E}$ προς τα ίδια δονητικά επίπεδα της θεμελιώδους κατάστασης ${}^2\text{T}_2$ των ιόντων Ti^{3+} [2]. Τα λέιζερ αυτά είναι μεταβλητού μήκους κύματος και παρουσιάζουν τη μέγιστη δυνατότητα μεταβολής μήκους κύματος από 600-1180 nm.

Το λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτής της εργασίας είναι ένα σύστημα που περιλαμβάνει ταλαντωτή και ενισχυτή Ti:Sapphire λέιζερ. Ο ταλαντωτής (Spectra Physics Tsunami) εκπέμπει παλμούς μήκους κύματος 800 nm και σε ρυθμό επανάληψης 81 MHz. Το χρονικό εύρος του παλμού στο μισό της μέγιστης έντασης (FWHM) είναι 80-100 fs

και έχει ισχύ μεταξύ 500 και 600 mW. Αντλείται από ένα Nd:YLF λέιζερ (Spectra Physics Millennia) ισχύος 5 W.

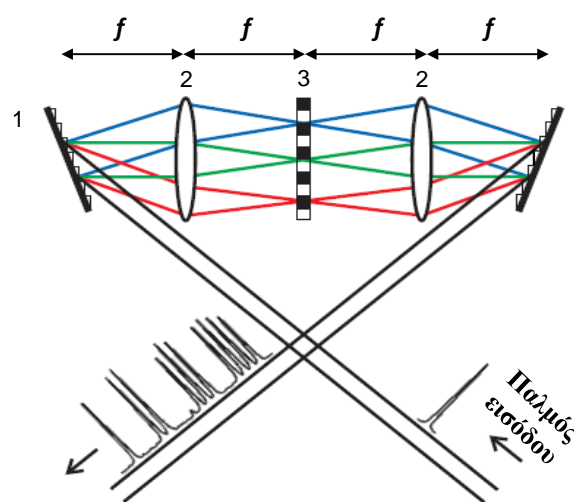
Η δέσμη του ταλαντωτή ενισχύεται από σύστημα λέιζερ (Thales), το οποίο περιλαμβάνει, επιμηκυντή, ενισχυτή και συμπιεστή παλμών. Ο ενισχυτής χρησιμοποιεί ένα κρύσταλλο Ti:Sapphire και ένα Q-switched Nd:YLF λέιζερ, ισχύος άντλησης 12 W. Κατά τη διάρκεια της ενίσχυσης, ο ρυθμός επανάληψης μειώνεται από 81 MHz σε 1 kHz με τη βοήθεια ηλεκτρο-οπτικού κρυστάλλου (rockels cell), ο οποίος ευρίσκεται στο εσωτερικό του ενισχυτή και λειτουργεί ως οπτικό κλείστρο.

Μετά την ενίσχυση, το λέιζερ παρέχει παλμούς με χρονικό εύρος περίπου 200 fs, σε ρυθμό επανάληψης 1 kHz και με μέση ισχύ 500 mW. Γεννήτρια ριπών (burst generator), επιτρέπει τη ρύθμιση της συχνότητας από 1 kHz έως 1 Hz. Η τελική δέσμη είναι γραμμικά πολωμένη και έχει Gaussian χωρική κατανομή.

Το σχετικό μεγάλο φασματικό εύρος ζώνης των παραγόμενων παλμών (10 nm) επιτρέπει τη διαμόρφωση τους σε παλμούς με πιο σύνθετη χρονικά μορφή. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την διαμόρφωση παλμών είναι ένα σύστημα υγρών κρυστάλλων, το οποίο τοποθετείται πριν τον ενισχυτή Ti:Sapphire και περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

Δημιουργία διπλών παλμών με τη μέθοδο διαμόρφωσης παλμών (Pulse shaping)

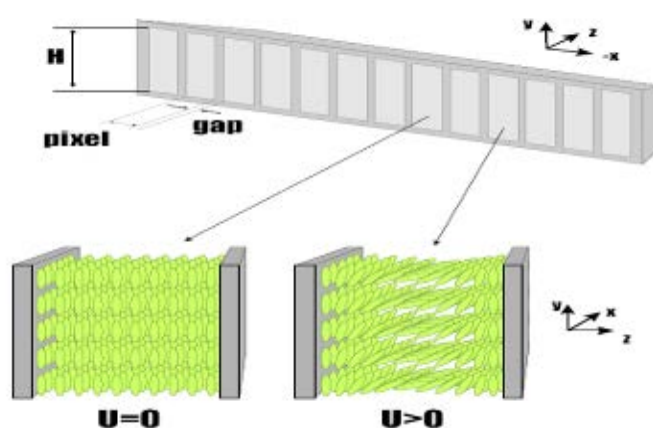
Με τον όρο διαμόρφωση παλμών, περιγράφεται η δυναμική τροποποίηση των παραμέτρων, όπως η ένταση, το πλάτος και η φάση του ηλεκτρικού πεδίου ενός παλμού λέιζερ. Χρησιμοποιείται για τον ελεγχόμενο και καθορισμένο τρόπο προσφοράς ενέργειας σε ένα φυσικό ή χημικό σύστημα, με στόχο την οδήγηση συγκεκριμένων διεργασιών προς μια προκαθορισμένη κατεύθυνση [3].



Εικόνα 6.1.4: Πειραματική διάταξη για την διαμόρφωση στενών παλμών λέιζερ. 1: Φράγμα περίθλασης 2: Φακός 3: Χωρικός διαμορφωτής παλμών (SLM).

Η πιο διαδεδομένη διάταξη για την παραγωγή χρονικά διαμορφωμένων παλμών προτάθηκε το 1983 από τον Froehly και τους συνεργάτες του [4] και στηρίζεται στην ανάλυση, διαμόρφωση και επανασύνδεση των διαφορετικών συχνοτήτων του αρχικού παλμού. Χρησιμοποιεί δύο συστήματα φράγματος περίθλασης και συγκεντρωτικού φακού, κάθε στοιχείο του οποίου τοποθετείται σε απόσταση f , όπου f , η εστιακή απόσταση του φακού, συνθέτοντας διαμόρφωση $4f$, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.1.4.

Στο πρώτο σύστημα φράγματος περίθλασης-φακού, ο παλμός αναλύεται χωρικά στις διαφορετικές συχνότητες ω συνιστώσες του. Με την παρεμβολή ενός χωρικού διαμορφωτή παλμών (Spatial Light Modulator-SLM ή ακουστικοοπτικός διαμορφωτής) στο μέσο των δύο φακών (θέση επίπεδου Fourier της διαμόρφωσης $4f$), προκαλείται αλλαγή στην ταχύτητα διέλευσης, άρα στη φάση των φασματικών συνιστωσών. Η επανασύνθεση συνιστωσών διαφορετικής φάσης, μετά το δεύτερο σύστημα φράγματος-φακού, οδηγεί σε ένα χρονικά διαμορφωμένο παλμό. Ανάλογα με τη διάταξη που χρησιμοποιείται στη θέση επιπέδου Fourier, είναι δυνατός ο έλεγχος της φάσης ή και του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου του εισερχόμενου παλμού.



Εικόνα 6.1.5: Σχηματική αναπαράσταση του χωρικού διαμορφωτή παλμών (SLM).

Ο χωρικός διαμορφωτής φωτός (SLM) είναι διάταξη, η οποία χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση του φωτός, επιτρέποντας την προγραμματιζόμενη χρονική διαμόρφωση της φάσης της εισερχόμενης δέσμης. Αποτελείται από σύστημα υγρών νηματικών κρυστάλλων, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι ανάμεσα σε δύο πλακίδια με επίστρωση από ηλεκτρικά αγωγίμο και διαφανές υλικό (indium tin oxide-ITO). Ο κάθε νηματικός κρύσταλλος αποτελείται από λεπτά ελλειψοειδή μόρια τα οποία, σε απουσία ηλεκτρικού πεδίου είναι ευθυγραμμισμένα κατά μήκος του άξονα y (εικόνα 6.1.5).

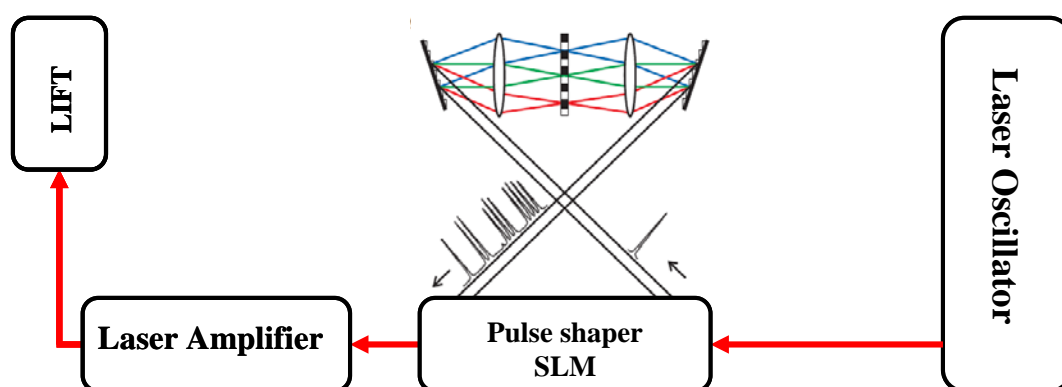
Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού U , τα μόρια του κρυστάλλου κλίνουν προς την διεύθυνση διάδοσης του αναπτυσσόμενου ηλεκτρικού πεδίου (z άξονας), με αποτέλεσμα το διερχόμενο φως να 'βλέπει' διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Οι δείκτες διάθλασης αλλάζουν

ανεξάρτητα, όταν εφαρμόζονται συγκεκριμένες τάσεις, με αποτέλεσμα την αλλαγή φάσης, για κάθε συνιστώσα συχνότητας ω του αρχικού παλμού, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\varphi(\omega) = \frac{z\Delta n(U)}{c} \omega \quad 6.1$$

όπου z = μήκος του νηματικού κρυστάλλου. Η μέγιστη αλλαγή φάσης είναι 2π .

Στα πειράματα που περιγράφονται στη παρούσα διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν φράγματα περίθλασης 2000/mm και φακοί εστιακής απόστασης $f = 15$ mm. Ο χωρικός διαμορφωτής φωτός που χρησιμοποιήθηκε (SLM-256, Cambridge Research & Instrumentation), διαθέτει 128 ηλεκτρόδια (pixels) με τις αντίστοιχες εξόδους για ηλεκτρικές συνδέσεις. Η συστοιχία των διαμορφωτών ελέγχεται από ειδικό κύκλωμα, το οποίο δημιουργεί 128 μεταβλητού πλάτους σήματα, για τον ανεξάρτητο έλεγχο της φάσης των συστοιχιών. Τα δεδομένα για το κύκλωμα ελέγχου αποθηκεύονται στη μνήμη ηλεκτρονικού υπολογιστή, για τη διευκόλυνση σύνθετων σχημάτων φάσης.



Εικόνα 6.1.6: Πειραματική διάταξη για την πραγματοποίηση πειραμάτων LIFT, με χρονικά διαμορφωμένους παλμούς λέιζερ.

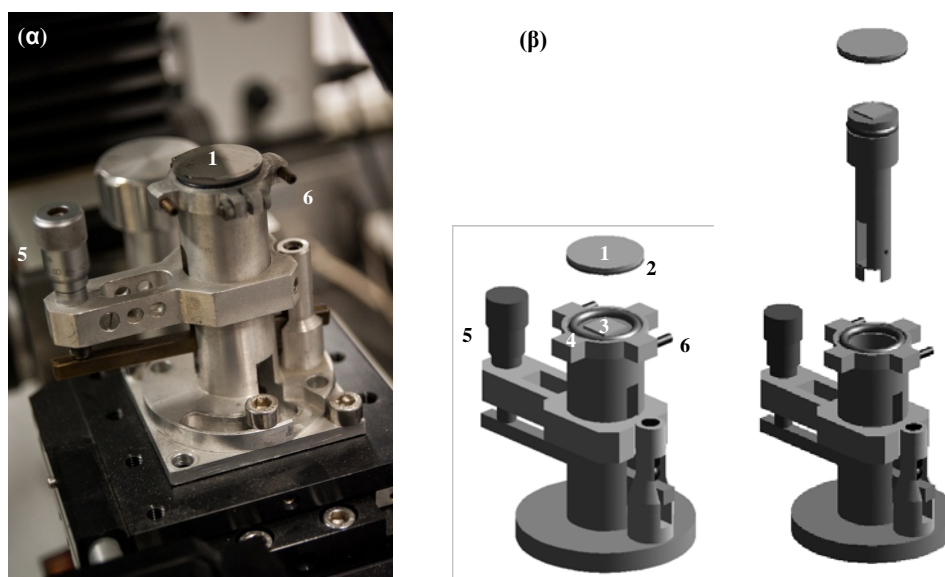
Οι παραγόμενοι διπλοί παλμοί, κατευθύνονται στη διάταξη LIFT (εικόνα 6.1.6) και διερχόμενοι από ίριδα διαμέτρου 1.6 mm, εστιάζονται στην διεπιφάνεια φορέα και στόχου, χρησιμοποιώντας συγκεντρωτικό φακό μικροσκοπίου 20x, με αποτέλεσμα το ίχνος της δέσμης στο στόχο να είναι περίπου 5 μm .

II. Θάλαμος εναποθέσεων με τη μέθοδο LIFT

Ο θάλαμος κενού είναι ο χώρος στον οποίο λαμβάνει χώρα η εναπόθεση και περιέχει ένα κινητό μέρος για το υπόστρωμα υποδοχής. Είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, έχει κυλινδρική γεωμετρία, με διάμετρο 25 mm και ύψος 100 mm (εικόνα 6.1.7α).

Διαθέτει στα πλευρικά του τοιχώματα κατάλληλες φλάντζες για τη σύνδεση με σύστημα ροής αερίων και το αντλητικό σύστημα, το οποίο περιλαμβάνει μηχανική αντλία, αντλητικής

ικανότητας 10^{-2} mbar. Στο άνω μέρος του θαλάμου τοποθετείται ο στόχος, ο οποίος είναι μια λεπτή επίστρωση από το υπό μεταφορά υλικό σε διαπερατό στην ακτινοβολία λέιζερ υπόστρωμα (φορέας), ώστε η επίστρωση να βρίσκεται προς το εσωτερικό του θαλάμου. Απομακρύνοντας το στόχο, επιτρέπεται η πρόσβαση στο εσωτερικό του θαλάμου και η τοποθέτηση του υποστρώματος υποδοχής στο κινητό τμήμα του (εικόνα 6.1.7β). Η απόσταση στόχου-υποδοχέα μεταβάλλεται ώστε να κυμαίνεται από 1 έως 250 μm , μετακινώντας το υπόστρωμα υποδοχής με τη βοήθεια μικρομετρικής βάσης ακρίβειας βήματος 1 μm . Φαινόμενα συμβολής λευκού φωτός παρατηρούνται σε συνθήκες επαφής των δύο υποστρωμάτων, βοηθώντας έτσι στη ρύθμιση της απόστασης των δύο υποστρωμάτων.



Εικόνα 6.1.7: (α) Φωτογραφία και (β) Σχεδιάγραμμα θαλάμου κενού που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο LIFT. 1: Διαπερατό υπόστρωμα 2: στόχος 3: επιφάνεια υποδοχής 4: O-ring 5: μικρομετρική βάση 6: άντληση.

6.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ZnO

Ο μεταλλικός στόχος που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο PLD για την ανάπτυξη επιστρώσεων Zn είναι καθαρότητας 99.95% (Good Fellow 20,553-2), σε σχήμα τετραγώνου με διαστάσεις 15 mm² και πάχος 1 mm.

Τα υποστρώματα με τις εναποθέσεις Zn τοποθετούνται, με βοήθεια ταινίας τεφλόν σε ειδικά κατασκευασμένους υποδοχείς από το ίδιο υλικό και εμβαπτίζονται στο παραπάνω διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου, υπό συνεχή ανάδευση (εικόνα 6.2.1). Το διάλυμα θερμαίνεται βαθμιαία, σε θερμοκρασία περίπου 80 °C. Μετά από 20 λεπτά θέρμανσης, (όπου η θερμοκρασία είναι 50 °C), το αρχικά διαφανές διάλυμα χάνει τη διαύγεια του μετατρέπόμενο σε γαλακτώδες υγρό και αυτό αποτελεί ένδειξη σχηματισμού νανοσωματιδίων ZnO στο διάλυμα.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO είναι σκόνη ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, Riedel-de-Haen) καθαρότητας 98% και διάλυμα αμμωνίας (NH_3 , 28% w/w, Fluka) καθαρότητας 99% που διατίθεται στο εμπόριο. Το διάλυμα ανάπτυξης παράγεται από την ανάμιξη 80 mL διαλύματος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ συγκέντρωσης 0.02 M, με 2.5 mL διαλύματος NH_3 . Το pH του τελικού διαλύματος είναι 10.3.



Εικόνα 6.2.1: Φωτογραφία δοχείου με υποδοχείς από τefλόν για την χημική ανάπτυξη νανοράβδων ZnO.

Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν:

1. Πυρίτιο τύπου n, δομή μονοκρυστάλλου με προσανατολισμό (100), σε σχήμα ορθογωνίου με διαστάσεις $15 \times 15 \text{ mm}^2$.
2. Γυαλί σε σχήμα ορθογωνίου με διαστάσεις $15 \times 15 \text{ mm}^2$.
3. Χαλαζίας (άμορφο SiO_2), σε σχήμα δισκίων με διάμετρο 10 mm και πάχος 1 mm.
4. Οπτικές ίνες χαλαζία και οξείδιο του γερμανίου με προσμίξεις βορίου (PS1250/1500–Fibercore Ltd).

Ο χρόνος παραμονής στο διάλυμα είναι:

Συστοιχίες Zn: 6 h

Επιστρώσεις Zn σε γυαλί και χαλαζία (SiO_2): 30 min-3 h

Επιστρώσεις Zn σε οπτικές ίνες: 27 min-3 h

6.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ

6.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μια πολύ λεπτή εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σαρώνει την υπό εξέταση επιφάνεια, παρέχοντας πληροφορίες για τη μορφολογία καθώς και τη σύσταση της επιφάνειας του αντικειμένου (όταν υπάρχει κατάλληλη διάταξη ανίχνευσης των εκπεμπόμενων ακτίνων X) [1].

Τα ηλεκτρόνια παράγονται με θερμιονική εκπομπή από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου και επιταχύνονται σε σωλήνα κενού (10^{-5} Torr) με δυναμικό επιτάχυνσης 10-40 kV, δημιουργώντας ρεύμα της τάξης 10^{-12} - 10^{-10} A, σε μια δέσμη διαμέτρου 20-30 Å. Η δέσμη των ηλεκτρονίων διαμορφώνεται με δύο μαγνητικούς συγκεντρωτικούς φακούς (magnetic condenser system) και στη συνέχεια με ένα μαγνητικό αντικειμενικό φακό (magnetic objective lens) προβάλλεται πάνω στο αντικείμενο. Το αντικείμενο τοποθετείται σε ένα “κεντραρισμένο” γωνιομετρικό υποδοχέα με δυνατότητα κίνησης x-ψ, περιστροφής και κλίσης.

Κατά την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-αντικειμένου παράγονται: α) οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons) β) δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons) γ) ηλεκτρόνια Auger (Auger electrons) και δ) ακτίνες X (X rays).

- Τα οπισθοσκεδαζόμενα *ηλεκτρόνια*, με ενέργεια περίπου ίση με την ενέργεια των πρωτογενών, προέρχονται από την ελαστική ή σχεδόν ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης και ο αριθμός τους είναι ανάλογος με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων σύστασης του αντικειμένου. Η εικόνα που λαμβάνεται από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια απεικονίζει τις περιοχές με διαφορετικό μέσο ατομικό αριθμό στοιχείων σύστασης.

- Τα δευτερογενή *ηλεκτρόνια*, με πολύ χαμηλή ενέργεια λόγω τυχαίων (aleatory) απωλειών πριν εξέλθουν από το αντικείμενο (μέγιστη ενέργεια 50 eV), προέρχονται συνήθως από την στοιβάδα K λόγω ιοντισμού του αντικειμένου από τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι πολύ περισσότερα από τα οπισθοσκεδαζόμενα και δίνουν την εικόνα της τοπογραφίας και της μορφολογίας της επιφάνειας.

- Τα *ηλεκτρόνια Auger* εκπέμπονται μετά τη δημιουργία των δευτερογενών ηλεκτρονίων, με σκοπό να διατηρήσουν μέσα στο άτομο το ενεργειακό ισοζύγιο, το οποίο διαταράσσεται από τις μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στιβάδων προς τις εσωτερικές. Τα ηλεκτρόνια Auger προέρχονται από την εξωτερική στιβάδα, έχουν χαρακτηριστική ενέργεια και ταυτοποιούν το στοιχείο προέλευσης τους.

- Οι *ακτίνες X*, εκπέμπονται κατά τις μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στιβάδων προς τις εσωτερικές, εναλλακτικά ως προς τα ηλεκτρόνια Auger, με σκοπό να διατηρήσουν μέσα στο άτομο το ενεργειακό ισοζύγιο, το οποίο διαταράσσεται από τις μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στιβάδων προς τις εσωτερικές. Έχουν

χαρακτηριστική ενέργεια, ανάλογα τη μετάπτωση από την οποία προέρχονται και έτσι ταυτοποιούν το στοιχείο προέλευσης τους.

Το βάθος αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-αντικειμένου (<10μm) εξαρτάται από:

- τον ατομικό αριθμό του υλικού, (μεγαλύτερος ατομικός αριθμός συνεπάγεται μικρότερο βάθος αλληλεπίδρασης, λόγω της μεγαλύτερης απορρόφησης των ηλεκτρονίων από την επιφάνεια)
- το δυναμικό επιτάχυνσης (δηλ. την κινητική ενέργεια) των ηλεκτρονίων
- τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης των ηλεκτρονίων (το βάθος διείσδυσης αυξάνει καθώς η διεύθυνση πρόσπτωσης πλησιάζει την κάθετη προς την επιφάνεια του δείγματος)

Τα τυπικά χαρακτηριστικά ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι:

- διακριτική ικανότητα της τάξης 30-100 Å
- μεγέθυνση κυμαινόμενη από παράγοντα 10 έως 100 000
- δυνατότητα παρατήρησης δειγμάτων μεγάλου μεγέθους (έως μερικά εκατοστά), με μεγάλο βάθος πεδίου παρατήρησης, δημιουργώντας εικόνα τρισδιάστατης απεικόνισης.

Για την ανάλυση των επιστρώσεων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM 840.

6.3.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffractometry-XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή ενός υλικού, καθώς η απόσταση δύο πλεγματικών επιπέδων σε ένα κρύσταλλο είναι της τάξης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας ακτίνων-X [1]. Ακτινοβολώντας ένα κρύσταλλο με συγγραμμική και μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X, δημιουργείται καταστρεπτική ή ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων από τα κρυσταλλικά επίπεδα ακτίνων-X σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 6.2$$

όπου: n = ακέραιος αριθμός

λ = το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-X

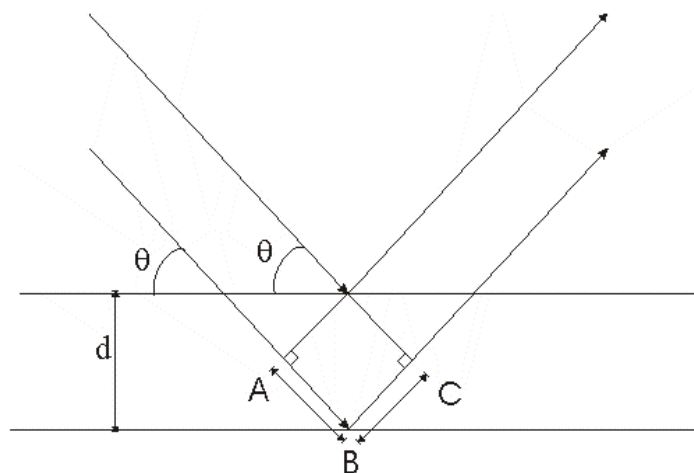
d = η απόσταση δύο κρυσταλλικών επιπέδων (interlattice spacing) και

θ = η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων-X,

όπως φαίνεται στο σχήμα της 6.3.1.

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ενισχυτική συμβολή από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα συμβαίνει όταν η διαφορά δρόμου ABC (εικόνα 6.3.1) των ακτίνων που συμβάλλουν

είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ακτίνων. Για κάθε κρυσταλλικό υλικό η περιθλασιμετρία ακτίνων-X δημιουργεί μια ομάδα δεδομένων που περιλαμβάνει τη γωνία περίθλασης (θ), την ένταση της περιθλώμενης δέσμης καθώς και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα περίθλασης, καθώς οι διαφορετικές οικογένειες κρυσταλλικών επιπέδων με αποστάσεις μεταξύ τους d_1, d_2, d_3 κ.ο.κ. έχουν γωνίες περίθλασης αντίστοιχα $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ κ.ο.κ. (Μέθοδος θ - 2θ).



Εικόνα 6.3.1: Διάγραμμα που περιγράφει την εξίσωση Bragg.

Η χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X στην ανάλυση των υλικών προσδιορίζει:

1. Το είδος των κρυστάλλων, δίνοντας το διάγραμμα της έντασης της περίθλασης ως συνάρτηση των γωνιών και για τον υπολογισμό των πλεγματικών σταθερών.
2. Την ποιότητα των κρυστάλλων, καθώς αποκλίσεις από την ιδανική γωνία περίθλασης υποδεικνύουν την ύπαρξη διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τέτοιες αποκλίσεις μπορεί να δημιουργούνται από εσωτερικές τάσεις ή αλλαγή στη στοιχειομετρία του υλικού.
3. Τον τρόπο ανάπτυξης των κρυστάλλων, ανάλογα με τον οποίο προκύπτει:
 - i. πολυκρυσταλλικό υλικό με τυχαίο προσανατολισμό ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων
 - ii. πολυκρυσταλλικό υλικό με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων
 - iii. μονοκρυσταλλικό υλικό

Η διάκριση στα τρία παραπάνω είδη γίνεται με την πρόσπτωση των ακτίνων-X σε μικρό εύρος γωνιών γύρω από τη γωνία της επικρατέστερης κορυφής θ του φάσματος περίθλασης, τοποθετώντας τον ανιχνευτή σε σταθερή θέση 2θ . Αυτή η μέθοδος μέτρησης (rocking curve) αναλύει τη μωσαϊκότητα (mosaicity) του υλικού και από το εύρος της κορυφής $\Delta\theta$ (FWHM: Full Width at Half Maximum) προσδιορίζεται το είδος της ανάπτυξης των κρυστάλλων του υλικού, με τιμές κατά προσέγγιση $\Delta\theta = 0.15^\circ$ για τα μονοκρυσταλλικά υλικά, $\Delta\theta \sim 5^\circ$ - 7° για τα

προτιμητέας διεύθυνσης κρυσταλλικά υλικά και $\Delta\theta > 7^\circ$ για τα τυχαίου προσανατολισμού κρυσταλλικά υλικά.

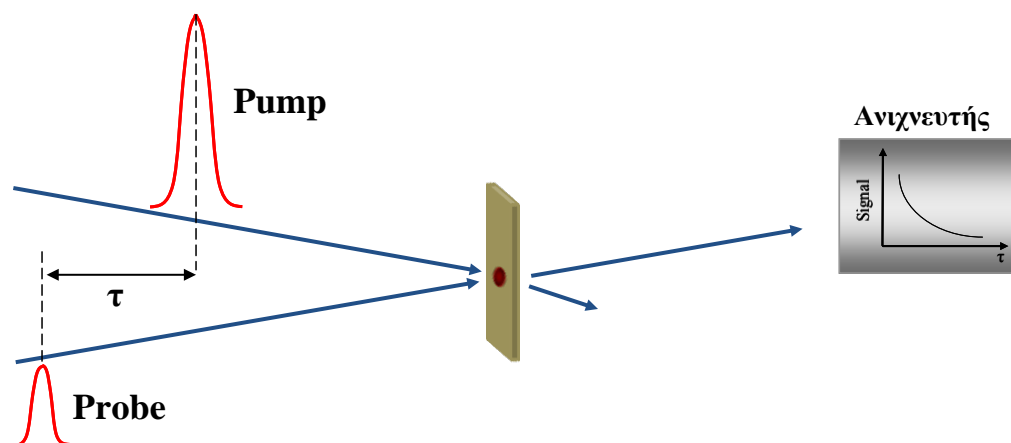
4. Το μέγεθος των κρυστάλλων, από το εύρος της επικρατέστερης κορυφής του φάσματος ακτίνων X στο μισό της έντασης της (FWHM).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα περιθλασίμετρο RIGAKU με άνοδο χαλκού (30 kV/80 mA), το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία CuK α 1 μήκους κύματος 1.5405 Å.

Η ανάλυση έγινε χρησιμοποιώντας την μέθοδο θ -2 θ με $20^\circ < 2\theta < 75^\circ$.

6.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΤΑΧΕΙΑΣ ΑΝΤΛΗΣΗΣ-ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (ULTRA FAST PUMP-PROBE SPECTROMETRY)

Στη μέθοδο αυτή, τη χρονική στιγμή $t_0=0$, το υπό μελέτη υλικό διεγείρεται από δέσμη λέιζερ, που ονομάζεται δέσμη άντλησης, σε κατάσταση εκτός ισορροπίας. Προκαλείται κατά συνέπεια μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης, α , του υλικού, ο οποίος εξαρτάται από τη διαφορά πληθυσμού στις διεγερμένες καταστάσεις και το δείκτη διάθλασης.



Εικόνα 6.4.1: Διάγραμμα που περιγράφει την τεχνική υπερταχείας άντλησης-ανίχνευσης.

Καταγράφοντας την ένταση της ακτινοβολίας μιας δεύτερης ασθενέστερης δέσμης, τη δέσμη ανίχνευσης, η οποία διέρχεται από το δείγμα στην περιοχή διέγερσης (εικόνα 6.4.1), σε διάφορες χρονικές στιγμές τ μετά την t_0 , προκύπτει η καμπύλη διαφορικής διαπερατότητας $\Delta T(\tau)/T_0$, ως συνάρτηση της χρονικής καθυστέρησης τ .

Αν α_0 είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού πριν την διέγερση του, αμέσως μετά ελαττώνεται κατά $\Delta\alpha_0$ και ο αριθμός των ηλεκτρονίων στις διεγερμένες καταστάσεις του συστήματος ελαττώνονται εκθετικά, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta\alpha(\tau) = \Delta\alpha_0 \exp(-\tau/\tau_{ex}) \quad 6.3$$

όπου τ είναι ο χρόνος μετά την διέγερση και τ_{ex} ο χρόνος ζωής των διεγερμένων καταστάσεων. Έτσι, η ένταση της διερχόμενης δέσμης (ανίχνευσης) είναι:

$$\begin{aligned} I(\tau) &= I_0 \exp\{-[\alpha_0 - \Delta\alpha_0 \exp(-\tau/\tau_{ex})]L\} \\ &= I_0 \exp\{-\alpha_0 L\} \exp\{\Delta\alpha_0 \exp(-\tau/\tau_{ex})L\} \end{aligned} \quad 6.4$$

όπου L = το πάχος του δείγματος

Θεωρώντας ότι $\Delta\alpha_0 L \ll 1$, τότε:

$$\begin{aligned} &\approx [I_0 \exp\{-\alpha_0 L\}] \{1 + \Delta\alpha_0 \exp(-\tau/\tau_{ex})L\} \\ &\approx I(0) \{1 + \Delta\alpha_0 \exp(-\tau/\tau_{ex})L\} \end{aligned} \quad 6.5$$

Επειδή $\Delta T(\tau)/T_0 = [I(\tau) - I(0)]/I(0)$, προκύπτει ότι

$$\Delta T(\tau)/T_0 \approx \Delta\alpha_0 \exp(-\tau/\tau_{ex})L \quad 6.6$$

Αποδεικνύεται έτσι ότι, από την εκθετική μείωση της καμπύλης $\Delta T(\tau)/T_0$ είναι δυνατός ο προσδιορισμός του χαρακτηριστικού χρόνου ζωής, τ_{ex} , των διεγερμένων καταστάσεων του υλικού, από τον οποίο ανάγεται ο ρυθμός αποδιέγερσης, άρα και ο ρυθμός θέρμανσης του.

Για τις μετρήσεις υπερταχείας φασματοσκοπίας άντλησης-ανίχνευσης χρησιμοποιήθηκε σύστημα ταλαντωτή (Spectra Physics Tsunami, ενότητα 6.1.2) Ti:Sapphire λέιζερ, το οποίο εκπέμπει παλμούς μήκους κύματος $\lambda = 800$ nm, χρονοδιάρκειας $\tau = 100$ fs και συχνότητας 80 MHz. Η δέσμη άντλησης και η δέσμη ανίχνευσης εστιάζονται κάθετα στο δείγμα και καταγράφονται οι μεταβολές στην διαπερατότητα $\Delta T/T$ της δέσμης ανίχνευσης.

6.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

Τα δείγματα που μελετήθηκαν με φασματοσκοπία φωταύγειας είναι:

1. Νανοράβδοι ZnO που παρασκευάστηκαν υπό μορφή συνεχών επιστρώσεων σε υπόστρωμα χαλαζία (ενότητα 3.1) άμορφου γυαλιού (ενότητα 3.1) και οπτικών ινών (ενότητα 4.1).
2. Υβρίδια ZnO/PDMS περιεκτικότητας 10, 40, 70 % w/w σε ZnO (ενότητα 5.1).

Τα συνθετικά υβρίδια ZnO/PDMS αποτελούνται από νανοσωματίδια ZnO (διάμετρος: 125 ± 25 , καθαρότητα: 99.9%, Aldrich 20, 553-2) σε διασπορά εντός μήτρας PDMS (μοριακό βάρος 150000 (PS 348.7) και 49000 (PS 343.5), United Chemical Technologies). Παρασκευάστηκαν στο Τμήμα Επιστήμης & Μηχανικής Υλικών του Πανεπιστημίου Cornell (Η.Π.Α.), από το Δρ. R.N. Das στην ερευνητική ομάδα του Καθ. Ε.Π. Γιαννέλη. Σε μια τυπική διαδικασία αναμιγνύεται κατάλληλη ποσότητα ZnO, με silanol terminated PDMS (και tetraethyl orthosilicate (TEOS) (cross-linking agent) στις 3000 στροφές ανά λεπτό για 2

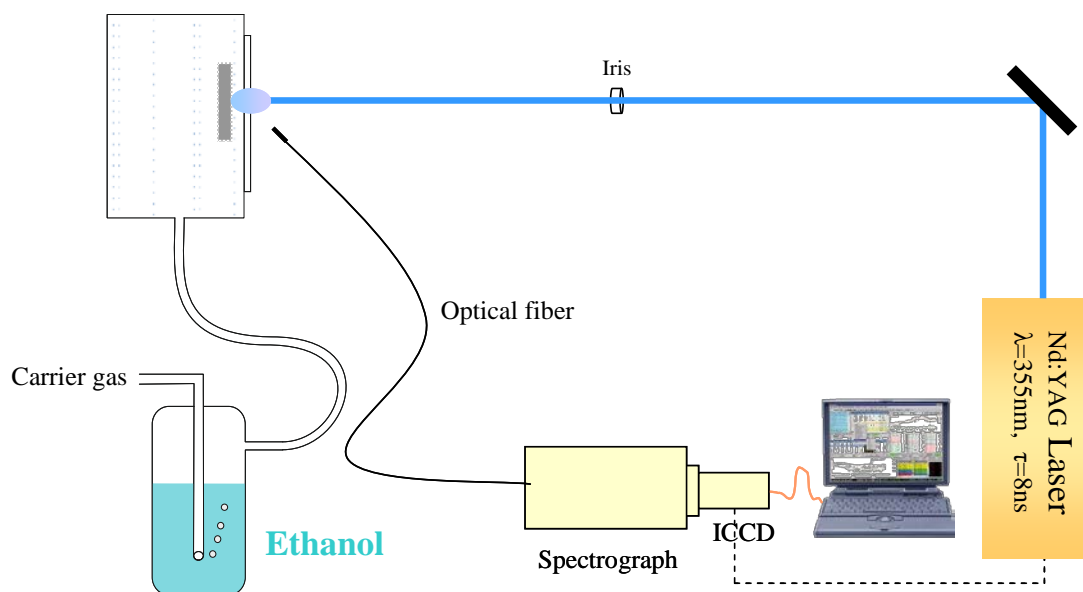
λεπτά. Στοιχειομετρική ποσότητα από καταλύτη tin(II) 2-ethylhexanoate (TEOS:Sn= 5:1) προστίθεται στο μίγμα, το οποίο αναδεύεται για 30 δευτερόλεπτα επιπλέον. Το τελικό μίγμα μεταφέρεται σε ένα καλούπι από τεφλόν και παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου, για ελάχιστο χρονικό διάστημα 48 ώρες.

Η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων φωταύγειας ήταν καθαρότητας 98%.

6.5.1 Πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων φωταύγειας

Φάσματα φωταύγειας καταγράφηκαν μέσω συστήματος με κύρια στοιχεία ένα λέιζερ νεοδυμίου YAG παλμικής λειτουργίας (Q-switched Nd:YAG) με ακτινοβολία εξόδου στα 355nm και ένα σύστημα ανίχνευσης που αποτελείται από φασματογράφο φράγματος περίθλασης και ανιχνευτή ICCD. Τα δείγματα (επίστρωση σε επίπεδο υπόστρωμα ή οπτική ίνα) τοποθετούνται σε ειδικό υποδοχέα που ευρίσκεται σε ειδικά κατασκευασμένο θάλαμο που περιγράφεται στη συνέχεια.

Παρακάτω παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη (εικόνα 6.5.1) που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο των πειραμάτων για την καταγραφή των φασμάτων φωταύγειας.



Εικόνα 6.5.1: Πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων φθορισμού.

Τα δείγματα ακτινοβολούνται με το λέιζερ σε γωνία πρόσπτωσης 45° , και η εκπεμπόμενη φωταύγεια συλλέγεται σε γωνία 45° , ως προς την κάθετη στο δείγμα, απευθείας ή μετά από απεικόνιση, στην είσοδο μιας οπτικής ίνας. Η απεικόνιση πραγματοποιείται στα πειράματα καταγραφής φωταύγειας από ZnO σε οπτικές ίνες (ενότητα 4.1), με χρήση συστήματος δύο σφαιρικών φακών ($f = +25 \text{ mm}$) σε απόσταση $4f$ από το ίχνος του λέιζερ στο υλικό και από την είσοδο της οπτικής ίνας, οδηγώντας σε λόγο ειδώλου-αντικειμένου 1:1.

Η έξοδος της οπτικής ίνας συνδέεται με τη σχισμή εισόδου ενός φασματογράφου, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με φράγματα περίθλασης των 300 γραμμών/mm και το συλλεγόμενο φάσμα καταγράφεται σε ανιχνευτή ICCD (Intensified Charge Coupled κάμερα, DH520-18F, Andor Technology).

Τα φάσματα προκύπτουν από την άθροιση 100 παλμών, με το λέιζερ να λειτουργεί σε συχνότητα 5 ή 8Hz, ενώ η βαθμονόμησή τους έχει γίνει με τη βοήθεια λυχνίας υδραργύρου.

I. Λέιζερ Nd:YAG

Στα λέιζερ αυτά τρισθενή ιόντα Νεοδυμίου (Nd^{3+}) χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις στον κρύσταλλο Υτρίου-Αλουμινίου ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Yttrium Aluminum Garnet-YAG), δημιουργώντας το ενεργό υλικό Nd:YAG εκπομπής στο κοντινό υπέρυθρο [1,5].

Στα πειράματα που περιγράφονται σε αυτή την εργασία το Nd:YAG λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε (Spectron Laser Systems, SL404), έχει χρονικό εύρος παλμού 8 ns και λειτουργεί στη θεμελιώδη συχνότητα που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 1064 nm. Με χρήση κατάλληλου μη-γραμμικού κρυστάλλου παράγεται η δεύτερη αρμονική συχνότητα που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 532 nm, ενώ με ένα δεύτερο μη-γραμμικό κρύσταλλο παράγεται η τρίτη αρμονική, σε μήκος κύματος 355 nm. Το λέιζερ λειτουργεί με ρυθμό επανάληψης 1-10 Hz και η μέγιστη ενέργεια του εξερχόμενου παλμού ρυθμίζεται από το τροφοδοτικό του, μεταβάλλοντας την τάση στις λυχνίες εκκένωσης. Μεταβολές στην ενέργεια του παλμού επιτυγχάνονται με την χρήση κατόπτρου μεταβαλλόμενης διαπερατότητας (variable attenuator), η οποία ρυθμίζεται με τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης.

II. Θάλαμος μετρήσεων φωταύγειας

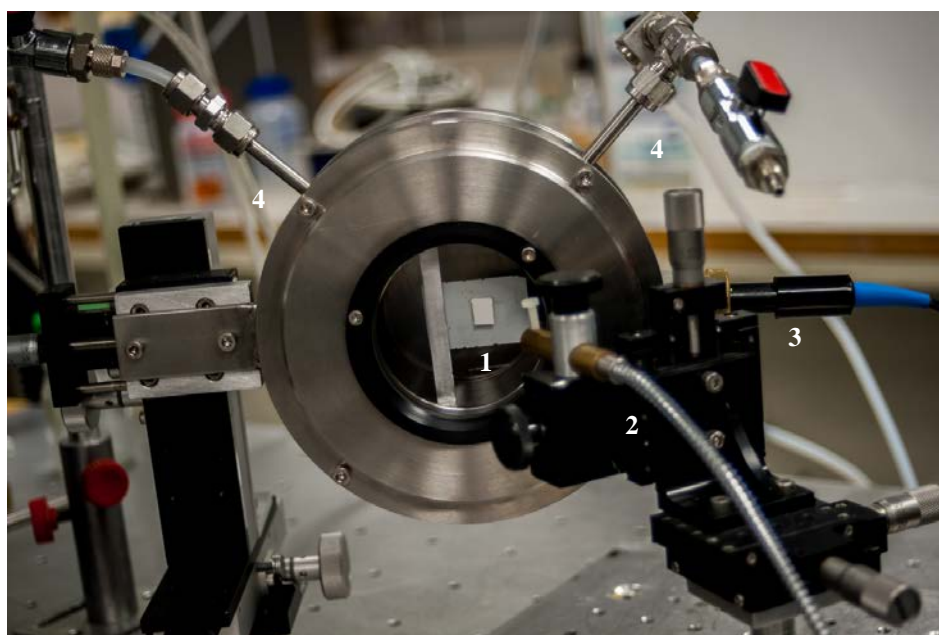
Για τη μελέτη του εκπεμπόμενου φθορισμού δειγμάτων κατασκευάστηκε θάλαμος (εικόνα 6.5.2) από ανοξείδωτο χάλυβα, κυλινδρικής γεωμετρίας με διάμετρο 125 mm, ύψος 45 mm και συνολικού εσωτερικού όγκου περίπου 0.5 L.

Είναι τοποθετημένος σε σύστημα μικρομετρικής κίνησης σε δύο διευθύνσεις (πάνω-κάτω και δεξιά-αριστερά) με τις επίπεδες κυκλικές επιφάνειες κάθετα στη δέσμη διέγερσης (εικόνα 6.5.2).

Η μία κυκλική φλάντζα διαθέτει παράθυρο από χαλαζία, διαμέτρου 70 mm, το οποίο επιτρέπει την ακτινοβόληση του υλικού με λέιζερ καθώς και τη καταγραφή του εκπεμπόμενου φθορισμού. Η φλάντζα του πίσω μέρους του θαλάμου μετακινείται, επιτρέποντας την πρόσβαση στο εσωτερικό του θαλάμου και την τοποθέτηση των δειγμάτων μελέτης, σε ειδικό υποδοχέα που βρίσκεται σε απόσταση 1 cm, από το παράθυρο χαλαζία. Για τις μετρήσεις φθορισμού σε οπτικές ίνες, τα δείγματα, εισάγονται μέσα από δύο

κατακόρυφες μονωμένες οπές του θαλάμου και διατηρούνται τεντωμένες σε απόσταση 3 mm μπροστά από το παράθυρο χαλαζία, με τη βοήθεια μαγνητών.

Στα πλευρικά κυρτά τοιχώματα υπάρχουν υποδοχείς για την είσοδο της αιθανόλης -σε μορφή υγρού ή ατμών- και για την απομάκρυνση της μέσω ροής αέρα. Για την εισαγωγή ατμών αιθανόλης στο θάλαμο, αέρας με ροή από 0.1-1.0 L/min διέρχεται από σύστημα bubbler που περιέχει υγρή αιθανόλη (καθαρότητας 98%) και εμπλουτιζόμενος από ατμούς αιθανόλης, ρέει εντός του θαλάμου. Η συγκέντρωση της αιθανόλης στο θάλαμο ρυθμίζεται με τη βοήθεια μικρομετρικής βαλβίδας, η οποία επιτρέπει ελεγχόμενη και σταθερή ροή του αερίου για όλη τη χρονική διάρκεια του πειράματος (30 min-3h). Η αιθανόλη απομακρύνεται από το θάλαμο χρησιμοποιώντας ατμοσφαιρικό αέρα σε ροή 50.0 L/min



Εικόνα 6.5.2: Φωτογραφία θαλάμου για πραγματοποίηση πειραμάτων φωταύγειας. 1: δείγμα 2: οπτική ίνα συλλογής φωταύγειας 3: εμπορικός αισθητήρας αιθανόλης 4: είσοδος αερίων.

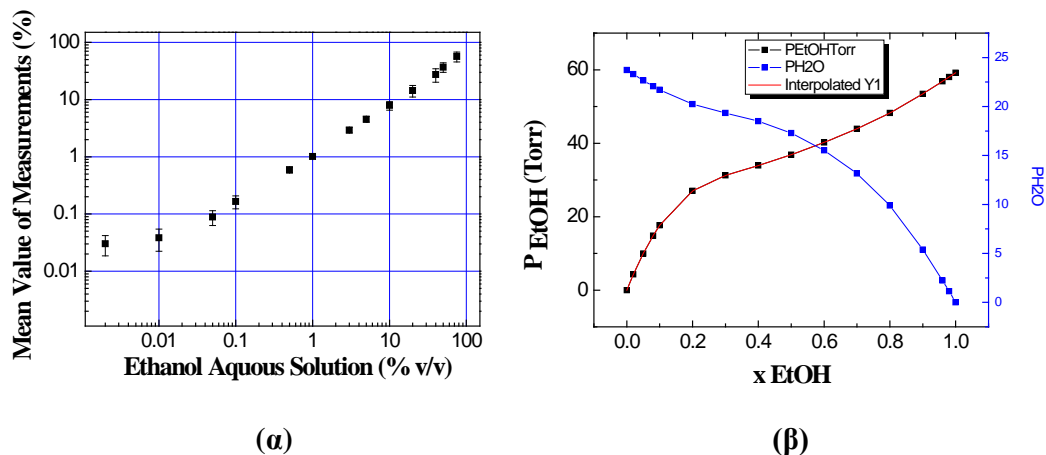
III. Εμπορικός αισθητήρας

Η συγκέντρωση αιθανόλης στο θάλαμο μετράται με εμπορικό μετρητή τύπου αντίστασης (Pasco, PS-2194), κυμαίνεται από 0.01 έως 70% v/v και με κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης ανάγεται σε τιμές πίεσης ατμών (Torr). Η βαθμονόμηση του αισθητήρα πραγματοποιήθηκε μέσω:

α) μετρήσεων της συγκέντρωσης ατμών αιθανόλης (%) σε απόσταση 100 mm από την ελεύθερη επιφάνεια διαλυμάτων αιθανόλης σε νερό, με γνωστή περιεκτικότητα (0.01 έως 70% v/v) και

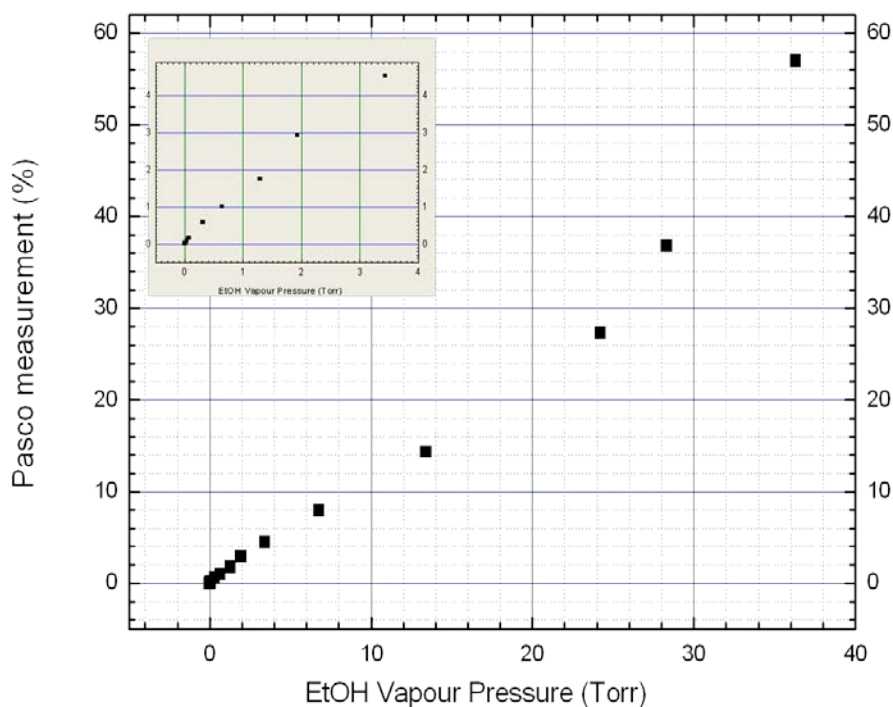
β) αναγωγής των μετρούμενων τιμών (εικόνα 6.5.3 α) σε τιμές μερικής πίεσης (Torr), χρησιμοποιώντας την καμπύλη 6.5.3β που συνδέει το γραμμομοριακό κλάσμα x_{EtOH}

αιθανόλης σε διάλυμα αιθανόλης σε νερό, με την μερική πίεση ατμών αιθανόλης, σε θερμοκρασία 25 °C.

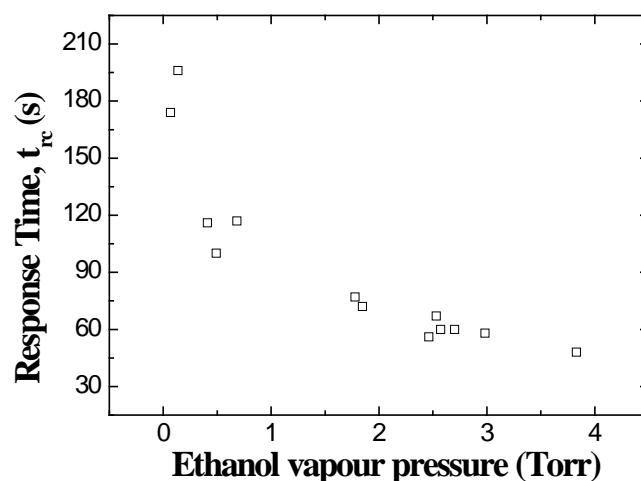


Εικόνα 6.5.3: (α) Καμπύλη μετρήσεων % συγκέντρωσης ατμών αιθανόλης αισθητήρα Pasco (PS-2194) σε απόσταση 100 mm από την επιφάνεια διαλυμάτων αιθανόλης σε νερό, με γνωστή % v/v περιεκτικότητα. (β) Καμπύλη τάσης ατμών αιθανόλης, ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος x αιθανόλης σε νερό σε θερμοκρασία 25 °C.

Στην εικόνα 6.5.4 δίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης που προκύπτει, ενώ στην εικόνα 6.5.5 η καμπύλη του χρόνου απόκρισης του αισθητήρα, σε σχέση με την τάση ατμών στο περιβάλλον έκθεσης.



Εικόνα 6.5.4: Καμπύλη βαθμονόμησης εμπορικού αισθητήρα (Pasco, PS-2194) που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις συγκέντρωσης αιθανόλης στο θάλαμο μετρήσεων φωταύγειας.



Εικόνα 6.5.5: Εξάρτηση του χρόνου απόκρισης συναρτήσει της πίεσης ατμών αιθανόλης, για τον εμπορικό αισθητήρα που είναι εγκατεστημένος στο θάλαμο μετρήσεων. Οι μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί σε κλειστό δοχείο, σε απόσταση 10 mm περίπου, από την ελεύθερη επιφάνεια διαλυμάτων αιθανόλης σε νερό, με γνωστή περιεκτικότητα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Α. Κλίνη, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2004.
2. “Φυσική των laser και οπτοηλεκτρονική,” Στέλιος Κουρής, ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, Ηράκλειο 2000.
3. A.M. Weiner, “Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators,” Rev. Scien. Instrum. 71 (2000) 1929-1960.
4. C. Froehly, B. Colombeau, and M. Vampouille, “Shaping and Analysis of Picosecond Light Pulses,” Prog. Optics 20 (1983) 65-153.
5. Α. Στασινόπουλος, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2005.

ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων και ειδικότερα της εκπομπής φωταύγειας, νανοδομών οξειδίου ψευδαργύρου ZnO με ιδιαίτερη αρχιτεκτονική, με στόχο την ανάπτυξη οπτικών αισθητήρων αερίων που λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Το υλικό μελέτης (ZnO) αναπτύσσεται σε μορφή οργανωμένων νανοράβδων (ZnO NRs) ή βρίσκεται διεσπαρμένο σε μορφή σωματιδίων εντός κατάλληλης μήτρας (ZnO/PDMS) και εξετάστηκε ως προς τη δυνατότητα να αποκρίνεται στην παρουσία ατμών αιθανόλης στον αέρα.

Εναποθέσεις οργανωμένων νανοράβδων ZnO αναπτύχθηκαν σε επιφάνειες με επίπεδη γεωμετρία υπό μορφή μικροδομημένων συστοιχιών ή συνεχών επιστρώσεων καθώς και στην κυλινδρική επιφάνεια οπτικών ινών, συνθέτοντας οπτικά συστήματα με διαφορετικά πλεονεκτήματα και δυναμική στην ανίχνευση αερίων.

Η μέθοδος που προτείνεται για την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO χρησιμοποιεί πρόδρομο στρώμα ψευδαργύρου (Zn), το οποίο εναποτίθεται μέσω τεχνικών εναπόθεσης που χρησιμοποιούν ακτινοβολία λέιζερ και συγκεκριμένα μέσω της τεχνικής PLD και LIFT. Ακολουθεί χημική ανάπτυξη νανοράβδων ZnO, χρησιμοποιώντας αμμωνιακό υδατικό διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου ($Zn(NO_3)_2$).

Από τη μελέτη σύνθεσης επιστρώσεων νανοράβδων ZnO προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η μορφολογία της πρόδρομης επίστρωσης Zn παίζει σημαντικό ρόλο στον προσανατολισμό των παραγόμενων νανοράβδων ZnO ως προς την επιφάνεια ανάπτυξης. Συνεχείς επιστρώσεις Zn, όπως αυτές που εναποτίθενται με τη μέθοδο PLD ή τη μέθοδο LIFT στο κενό, οδηγούν σε νανοράβδους ZnO που αναπτύσσονται κάθετα στο υπόστρωμα, ενώ επιστρώσεις Zn αποτελούμενες από αραιά σωματίδια (μέθοδος LIFT σε ατμοσφαιρικό αέρα), οδηγούν σε δομές ZnO με τυχαίο προσανατολισμό (τύπου άνθους).

- Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοράβδων ZnO, εξαρτώνται από το χρόνο χημικής επεξεργασίας. Η διάμετρος και εντονότερα το ύψος αυξάνονται με το χρόνο, σε αντίθεση με τη πυκνότητα η οποία μειώνεται, υπονοώντας εντονότερη κατακόρυφη αντί πλευρικής ανάπτυξης. Η παρατήρηση αυτή ενδεχομένως συνδέεται με απώλειες μέρους των νανοράβδων κατά την ανάπτυξη τους, λόγω ασθενέστερης συνοχής στο υπόστρωμα ανάπτυξης.

- Η κρυσταλλική δομή των αναπτυσσόμενων δομών αντιστοιχεί στην εξαγωνική δομή βουρτσιτίη, του ZnO με την διεύθυνση [001] ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης.

- Οι νανοράβδοι εκπέμπουν έντονη φωταύγεια στο υπεριώδες, κατόπιν οπτικής διέγερσης με μήκος κύματος στο υπεριώδες, υποδεικνύοντας καλής ποιότητας κρυσταλλικό υλικό. Το φασματικό μέγιστο της εκπομπής μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας διέγερσης.

Η φωταύγεια στο υπεριώδες χρησιμοποιήθηκε ως παράμετρος ανίχνευσης ατμών αιθανόλης στον αέρα, σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος.

Παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης εκπομπής φωταύγειας, παρουσία ατμών αιθανόλης, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα των νανοράβδων ZnO να ανταποκρίνονται στην παρουσία αερίων, σε θερμοκρασία δωματίου. Η ευαισθησία των νανοράβδων που έχουν αναπτυχθεί κατά μήκος της κυλινδρικής επιφάνειας της οπτικής ίνας, στην ανίχνευση αντίστοιχου περιβάλλοντος ατμών αιθανόλης, είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή των νανοράβδων σε επίπεδα υποστρώματα. Η ανάπτυξη σε κυλινδρικής γεωμετρίας επιφάνεια, ευνοεί επίσης την αποτελεσματικότερη επαναφορά της έντασης στην αρχική τιμή που αντιστοιχεί στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι παρατηρήσεις αυτές πιθανότατα συνδέονται με τη αυξημένη, λόγω ακτινικής ανάπτυξης, ελεύθερη επιφάνεια των νανοράβδων στις οπτικές ίνες, για πιο αποδοτική προσρόφηση και εκρόφηση μορίων αιθανόλης σε αυτές.

Στις οπτικές ίνες, ταυτόχρονα με την εκπομπή φωταύγειας μελετήθηκε και η εξάρτηση της διαπερατότητας της οπτικής ίνας από την παρουσία ατμών αιθανόλης στον αέρα. Η διαφορετική απόκριση στις μεταβολές του περιβάλλοντος, που προκύπτει από τις δύο προσεγγίσεις ανίχνευσης, σχετίζεται ενδεχομένως με τη διαφορετική έκταση των αλλαγών που συμβαίνουν στο υλικό των νανοράβδων και το μεγαλύτερο χρόνο που απαιτείται για την επαγωγή αυτών στο εσωτερικό των νανοράβδων.

Για την περαιτέρω μελέτη των παρατηρούμενων μεταβολών της εκπομπής φωταύγειας του υλικού ZnO, οι πειραματικές μετρήσεις επεκτάθηκαν σε συστήματα όπου σωματίδια ZnO συγκρατούνται διασπαρμένα εντός πολυμετρικής μήτρας από PDMS. Τα εν λόγω νανοσύνθετα υλικά (ZnO/PDMS) και κυρίως εκείνα με περιεκτικότητα 40 % w/w σε ZnO εξετάστηκαν εκτενώς, ως αισθητήρια στοιχεία αιθανόλης. Επέδειξαν ευαισθησία σε διάφορα επίπεδα πίεσης αιθανόλης, με το όριο ανίχνευσης να είναι 0.4 Torr. Ενδεικτική τιμή για το χρόνο απόκρισης και αποκατάστασης, στο όριο ανίχνευσης, είναι τα 50 s περίπου. Κατά την έκθεση σε ισοπροπανόλη καταγράφεται επίσης αύξηση στην εκπομπή φωταύγειας, ενώ το υλικό δε παρουσιάζει ευαισθησία στην ανίχνευση υδρατμών (H₂O).

Η μελέτη αυτή αναδεικνύει, την υπεροχή του συστήματος ZnO/PDMS σε επίπεδο σύνθεσης και ιδιοτήτων αίσθησης για εφαρμογές που χρησιμοποιούν την εκπομπή φωταύγειας του ZnO στην ανίχνευση αερίων χημικών ενώσεων. Είναι πολύ σημαντικό, να διεκπεραιωθεί, μελλοντικά, μελέτη του φαινομένου δράσης random laser, που τα συστήματα ZnO/PDMS παρουσιάζουν υπό κατάλληλες συνθήκες άντλησης, σε περιβάλλον αερίων. Η εκμετάλλευση του χαμηλού κατωφλίου για δράση laser είναι δυνατόν να συμβάλλει στην ανάπτυξη οπτικών διατάξεων αίσθησης, με μεγάλη ευαισθησία, σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις.

ΛΙΣΤΑ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

1. A. Klini, A. Mourka, V. Dinca, C. Fotakis and F. Claeysens, "ZnO nanorod micropatterning via Laser Induced Forward Transfer," *Appl. Phys. A* 87 (2007) 17-22.
2. F. Claeysens, A. Klini, A. Mourka and C. Fotakis, "Laser patterning of Zn for ZnO nanostructure growth: Comparison between Laser Induced Forward Transfer in air and in vacuum," *Thin Solid Films* 515 (2007) 8529-8533.
3. A. Klini, P.A. Loukakos, D. Gray, A. Manousaki and C. Fotakis, "Laser Induced Forward Transfer of metals by temporally shaped femtosecond laser pulses," *Opt. Express* 16 (2008) 11300-11309.
4. M. Konstantaki, A. Klini, D. Anglos, S. Pissadakis, "An ethanol vapor detection probe based on a ZnO nanorod coated optical fiber long period grating," *Opt. Express* 20 (2012) 8472-8484.
5. A. Klini, S. Pissadakis, R.N. Das, E.P. Giannelis, S.H. Anastasiadis and D. Anglos, "ZnO-PDMS nanohybrids: A novel optical sensing platform for ethanol vapor detection at room temperature," To be submitted.